ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

90. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

NEUNZIGSTER BAND

Mit 370 Textfiguren

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1934

Unveränderter Nachdruck 1969
Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg / New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

Fotodruck: Mikrokopie GmbH. · München 22 · Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 24. Juli 1934.

Seite

W. Finkelnburg, Über die Deutung der O_4-Spektren und die Existenz mehratomiger Polarisationsmoleküle. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Mai 1934) 1

H. Salow, Bemerkung zu vorstehender Arbeit „Über die Deutung der O_4-Spektren und den Nachweis mehratomiger Polarisationsmoleküle". Eingegangen am 5. Juli 1934) 11

Grete Blüh und **Otto Blüh,** Untersuchungen über thermische Diffusion in Gasgemischen. (Aus dem Physikalischen Institut der Deutschen Universität in Prag.) Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Mai 1934) . . . 12

J. Fock, Zur Umwandlung der Ammoniumsalze: Der Einfluß des NH_4-Radikals auf das Anion. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juni 1934) . 38

J. Fock, Das ultrarote Spektrum von Magnesiumoxyd. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juni 1934) 44

L. Courvoisier, Ist die Lorentz-Kontraktion vom Brechungsindex abhängig? Mit 3 Abbildungen. Eingegangen am 10. Juni 1934) 48

Rudolf Schulze, Erklärungsversuch des Dunkelstromes der Alkalizellen als Glühelektronenstrom. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Juni 1934) 63

H. C. Burger und **P. H. van Cittert,** Bemerkung zu der Arbeit von L. Farkas und S. Levy: „Messung der Intensitätsverteilung und Breite von prädissoziierenden Linien des AlH-Moleküls." II. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Reichsuniversität Utrecht.) (Eingegangen am 25. Juni 1934) 70

G. Dieck, Untersuchungen an Ionisationskammern und Feststellung von Strahlen definierter kurzer Reichweite. Mit 18 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Mai 1934) 71

Walter Steubing und **Paul Jäkel,** Über die Ursache der anomalen Verschiebungen im Starkeffekt des Wasserstoffs. Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Mai 1934) 112

B. Trumpy, Raman-Effekt und Konstitution der Moleküle. VII. Depolarisation der Raman-Frequenzen cis- und trans-isomerer Verbindungen. Raman-Frequenzen in CH_2Br_2 und ihre Polarisation. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Trondheim. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Mai 1934) 133

E. Olsson, Ein Bandenspektrum des Se_2. (Vorläufige Mitteilung.) (Eingegangen am 20. Juni 1934) 138

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 10. August 1934.

Seite

Paul Specht, Über den Gleichrichter- und Photoeffekt am Siliciumcarbiddetektor. Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juni 1934) 145

E. Rupp, Polarisation der Elektronen in magnetischen Feldern. (Aus dem Forschungsinstitut der AEG.) Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Juni 1934) 166

Diedrich Mahnke, Temperaturabhängigkeit der Dauerzugfestigkeit und Zerreißfestigkeit synthetischer Steinsalzkristalle. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juni 1934) 177

Sofie Dommerich, Festigkeitseigenschaften bewässerter Salzkristalle. VI. Richtungsabhängigkeit der Streckgrenze gleichmäßig abgelöster Steinsalzstäbchen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juni 1934) . . . 189

Atty König, Atomtrümmermessungen an metallischem Natrium. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Juni 1934) 197

W. Heisenberg, Bemerkungen zur Diracschen Theorie des Positrons. (Eingegangen am 21. Juni 1934) 209

K. Sommermeyer, Die Sondencharakteristiken der Entladungen in Gasen von hohen Drucken. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Juni 1934) 232

A. I. Alichanow und **M. S. Kosodaew,** Emission positiver Elektronen aus einer radioaktiven Quelle. Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Mai 1934) 249

W. H. E. Bandermann, Beitrag zur quantitativen photographischen Photometrie. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Mai 1934) 266

E. N. Gapon, Zur Theorie des spontanen Positronzerfalls. (Eingegangen am 30. Mai 1934) 279

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 21. August 1934.

Martin Kassel, Zur Strukturempfindlichkeit des Tieftemperatur-Ionenleitvermögens von Steinsalzkristallen. Mit 10 Abbild. (Eingeg. am 8. Juni 1934) 287

J. Meixner, Über die Streuung von schnellen Elektronen nach der Diracschen Theorie. (Eingegangen am 25. Juni 1934) 312

Eugene W. Pike, Beitrag zur Kenntnis des normalen Kathodenfalls. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juli 1934) 319

E. Hiedemann, H. R. Asbach und **K. H. Hoesch,** Die Sichtbarmachung der stehenden Ultraschallwellen in durchsichtigen festen Körpern. I. Optische Untersuchung an einem Piezo-Quarz. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 3. Juli 1934) 322

Ludwig Baumgardt, Über die Verallgemeinerung des Michelson-Versuches. (Eingegangen am 14. Mai 1934) 327

Seite

W. Jacyna, S. Derewjankin, A. Obnorsky und **T. Parfentjew,** Zur thermodynamischen Theorie der Zustandsgleichung. (Eingegangen am 2. Juni 1934) 331

Ferenc Cavalloni, Über die relativen Intensitäten der Banden des $N_2\alpha$-Systems, gemessen im Vakuumbogen und im Nachleuchten des aktiven Stickstoffes. Anregungsfunktion des Stickstoffnachleuchtens. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Juni 1934) 342

Hugo Dingler, H. Helmholtz und die Grundlagen der Geometrie. (Eingegangen am 19. Juni 1934) 348

G. Schweikert, Zur Theorie der Zustandsgleichung. I. (Eingeg. am 29. Juni 1934) 355

O. Haxel, Anregungsfunktion der Protonenemission des Aluminiumkerns bei hohen α-Strahl-Energien. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Juni 1934) 373

Sven Werner, Die Entladungsformen im zylindrischen Zählrohr. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Juni 1934) 384

Chr. Füchtbauer, P. Schulz und **A. F. Brandt,** Verschiebung von hohen Serienlinien des Natriums und Kaliums durch Fremdgase, Berechnung der Wirkungsquerschnitte von Edelgasen gegen sehr langsame Elektronen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juni 1934) 403

Hannes Alfvén und **Per Ohlin,** Ein neuer Impulszähler. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juni 1934) 416

Johannes Picht, Zur Theorie der Interferenzerscheinungen an Linsenrasterfilmen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juli 1934) 421

H. Cassel und **E. Tohmfor,** Über den Photoeffekt dünnster Schichten organischer Moleküle an der Grenze Wasser/Luft. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Juli 1934) 427

R. v. Melbom und **E. Rupp,** Berichtigung zu dem Artikel: Elektronenbeugung in weiten Winkeln 432

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 4. September 1934.

G. Mönch, Temperatureinfluß auf die Voltaspannung der Metalle. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juni 1934) 433

P. Pfundt, Die Druckabhängigkeit des Restionisationsstromes in ihrer Beziehung zu der Ultrastrahlungsmessung. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Juni 1934) 440

C. Hawley Cartwright und **M. Czerny,** Dispersionsmessungen am Na Cl und K Cl im langwelligen Ultrarot. II. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juli 1934) 457

M. Czerny, Eine Methode zur Messung kleiner Ausschläge bei der Lichtzeigerablesung. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juli 1934) 468

C. Hawley Cartwright, Durchlässigkeitsmessungen im Spektralbereich von 50 bis 240 μ. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juli 1934) . . . 480

Seite

W. Kudrjawzewa, Über die ultraviolette Fluoreszenz der röntgenisierten Steinsalzkristalle. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juni 1934) . . 489

P. Tartakowsky, Lichtelektrische Leitung und Energieniveaus der Elektronen in Kristallen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 8. Juni 1934) . . . 504

Ludmila Reverdatto, Über die Absorption des Lichtes in Na-Cl-Kristallen, welche einem Elektronenbombardement unterworfen sind. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juni 1934) 512

A. Sokolow, Über die Energieniveaus des Elektrons in einem endlichen Kristallgitter. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juni 1934) . . 520

Hans Bomke, Über die Berechnung der äußeren Austrittsarbeit W_a aus der Kompressibilität. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juli 1934) 542

Seiji Kaya, Pulverfiguren des magnetisierten Eisenkristalls. (Zweite Mitteilung.) Mit 18 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juni 1934) 551

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 6. September 1934.

Friedrich Knauer, Über die Streuung von Molekularstrahlen in Gasen. II. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Mai 1934) 559

B. Kullenberg, Zum Starkeffekt in Helium. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Mai 1934) 567

G. Mönch, Die Temperaturabhängigkeit der Voltaspannung von Kupferoxydul. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juni 1934) 576

R. F. Paton, Protonenemission durch Bor und Phosphor unter der Einwirkung energiereicher α-Strahlen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Juli 1934) 586

E. Henning und **R. Schade,** Messungen an Geiger-Müllerschen Zählrohren mit blanken Elektroden. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Juli 1934) 597

G. Bolla, Neue Frequenzen im Raman-Spektrum des Äthylalkohols. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Juli 1934) 607

W. Franz, Über den Compton-Effekt am gebundenen Elektron. (Eingegangen am 11. Juli 1934) 623

I. Ramakrishna Rao, Ramanfrequenzen des Natriumnitrats in verschiedenen Zuständen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Mai 1934) 650

I. Ramakrishna Rao, Struktur und Polarisation der Ramanbanden des Wassers. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Mai 1934) 658

L. D. Mahajan, Der Einfluß tiefen Druckes auf die Lebensdauer von flüssigen Tropfen an der Oberfläche derselben Flüssigkeit. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 14. Mai 1934) 663

E. Császár, Die Verallgemeinerung der Formel der schwarzen Strahlung. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. Juli 1934) 667

Seite

H. Bethe, Zur Kritik der Theorie der Supraleitung von R. Schachenmeier. (Eingegangen am 28. Juni 1934) 674

R. Schachenmeier, Zur Theorie der Supraleitung. Entgegnung an Herrn Bethe. (Eingegangen am 12. Juli 1934) 680

Th. Neugebauer, Zur Theorie der Polarisationsenergie im kubischen Gitter. (Eingegangen am 18. Juli 1934) 693

Gustav Ortner und **Josef Schintlmeister,** Zur Radioaktivität von Samarium. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 12. Juli 1934) 698

V. Petržílka und **L. Zachoval,** Sichtbarmachung von Schwingungen einer Quarzplatte mittels der Schlierenmethode. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juli 1934) 700

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 17. September 1934.

H. Harmsen, G. Hertz und **W. Schütze,** Weitere Versuche zur Isotopentrennung. Reindarstellung des schweren Wasserstoffs durch Diffusion. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Juni 1934) 703

W. Holst und **E. Hulthén,** Eine Untersuchung über die Bandenspektra des Aluminiumhydrides und Aluminiumdeutrides. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Juni 1934) 712

W. Holst, Über ein neues Bandenspektrum von Aluminiumhydrid. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Juli 1934) 728

W. Holst, Über ein neues $^1\Sigma^{***} \rightarrow {}^1\Pi$-System des Aluminiumhydrides. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Juli 1934) 735

Walter Henneberg, Über achromatische elektrische Elektronenlinsen. (Aus dem Forschungs-Institut der AEG.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 5. Mai 1934) 742

H. Johannson, Das elektrische Immersionsobjektiv als System der Braunschen Röhre. (Aus dem Forschungs-Institut der AEG.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Mai 1934) 748

Paul Wenzel, Zur Theorie der anomalen α-Streuung. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Juni 1934) 754

Erich Frank, Über Reichweite und Absorption natürlicher H-Strahlen. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juli 1934) 764

H. Pose und **K. Diebner,** Streuung von α-Teilchen an H-Kernen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juli 1934) 773

A. Alichanjan und **M. Kosman,** Die Absorption harter Röntgenstrahlen im Blei. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 8. März 1934) 779

Seite

L. Dobrezow, Ionisation von Alkalimetallatomen auf Wolfram, Molybdän und thoriertem Wolfram. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Juni 1934) 788

N. N. Malov, Die Berechnung der Erwärmung von zylindrischen Körpern im Kondensatorfelde. (Eingegangen am 2. Juli 1934) 802

K. Butkow, Die Absorptionsspektren der Dämpfe der Halogenverbindungen von dreiwertigem Wismut und Antimon. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juli 1934) 810

K. Butkow und **W. Tschassowenny,** Absorptionsspektrum des Zinnsulfiddampfes. (Eingegangen am 1. Juli 1934) 815

V. Weisskopf, Berichtigung zu der Arbeit: Über die Selbstenergie des Elektrons. (Eingegangen am 20. Juli 1934) 817

Autorenregister 819

Namenregister für Band 86 bis 90 822

Über die Deutung der O_4-Spektren und die Existenz mehratomiger Polarisationsmoleküle.

Von **W. Finkelnburg**[1]) in Karlsruhe, zur Zeit in Pasadena (Californien).

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Mai 1934.)

Unter Übertragung der an zweiatomigen Polarisationsmolekülen gewonnenen Ergebnisse wird eine Deutung der im festen, flüssigen und hochkomprimierten Sauerstoff beobachteten Spektren gegeben, die ihren Eigenschaften nach einem O_4-Polarisationsmolekül zugeschrieben werden müssen. Aus der Breite der sichtbaren kontinuierlichen Bänder lassen sich rohe Werte für die Dissoziationsenergie der angeregten O_4-Zustände ermitteln, die wenige hundertstel Volt betragen. Die Unabhängigkeit des ultravioletten Bandenzuges von den überlagerten Herzbergschen Banden wird nachgewiesen und gezeigt, daß zur Erklärung der Maxima jeder der Banden nur Schwingungen des angeregten O_2-Moleküls gegen das normale in Frage kommen. Die Existenz weiterer mehratomiger Polarisationsmoleküle ist zu erwarten. Die Untersuchung derartiger aus einem O_2 und einem anderen Partner zusammengesetzter Moleküle ermöglicht eine exakte Prüfung der hier vorgeschlagenen Deutungen.

1. Einleitung. Auf die Existenz schwach gebundener O_4-Moleküle bei tiefen Temperaturen hatte schon G. N. Lewis[2]) 1924 aus dem magnetischen Verhalten des flüssigen Sauerstoffs geschlossen und aus der Absättigung des Paramagnetismus mit abnehmender Temperatur die Dissoziationsenergie dieses hypothetischen O_4 zu 128 cal/Mol = 0,0055 Volt bestimmt. Später sind dann einzelne Absorptionsspektren des festen und flüssigen Sauerstoffs, die auch in gasförmigem Sauerstoff bei sehr hohen Drucken, nicht aber bei niedrigen Drucken beobachtet werden, diesem O_4-Molekül zugeschrieben worden[3]) [4]) [5]). Außer einigen Banden zwischen 12600 und 6800 Å, die ganz schwach auch von Sauerstoff unter Atmosphärendruck absorbiert werden, handelt es sich namentlich um eine Anzahl kontinuierlicher Bänder im Sichtbaren und nahen Ultraviolett zwischen 6300 und 3400 Å, sowie um einen Zug komplizierterer Banden zwischen 2900 und 2400 Å. Da über die Deutung aller dieser Spektren noch erhebliche Unklarheit besteht, soll in der vorliegenden Mitteilung versucht werden, unter Richtigstellung einiger Irrtümer in der Literatur eine möglichst alle Beobachtungen erklärende Deutung zu geben. Wir werden ferner zeigen, daß durch Beobachtung ähnlicher, theoretisch zu erwartender mehratomiger Polarisations-

[1]) International Research Fellow. — [2]) G. N. Lewis, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 2027, 1924. — [3]) O. R. Wulf, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 609, 1928. — [4]) W. Finkelnburg u. W. Steiner, ZS. f. Phys. **79**, 69, 1932. — [5]) J. W. Ellis u. H. O. Kneser, ebenda **86**, 583, 1933; ferner R. Guillien, C. R. **198**, 1223, 1486, 1934.

moleküle eine klare Entscheidung über die Richtigkeit der hier gegebenen Deutung in allen ihren Einzelheiten möglich ist.

2. Die Deutung der sichtbaren kontinuierlichen Bänder. Wir beginnen mit den kontinuierlichen Bändern im Sichtbaren. Im Gegensatz zu den atmosphärischen Sauerstoffbanden bei 7600 Å, die bei geringem Druck ($p < 100$ Atm.) als scharfe Banden mit Rotationsstruktur erscheinen und bei steigendem Druck erst durch die schrittweise verfolgbare Druckverbreiterung zu einem kontinuierlichen Band werden[1]), sind die zwischen 6300 und 3400 Å liegenden Bänder von Beginn an schon bei relativ niedrigem Druck völlig kontinuierlich; sie besitzen eine ziemlich scharfe Grenze nach langen Wellen, einen langsamen Intensitätsabfall nach kurzen Wellen zu. Die Bänder werden von gasförmigem Sauerstoff bei geringem Druck nicht absorbiert und ihre Intensität steigt nach Messungen von Steiner und dem Verfasser[1]) mit steigendem Druck stärker als linear, wahrscheinlich quadratisch, an. Diese Eigenschaften legen die Deutung der Banden als Spektren eines aus zwei O_2-Molekülen unter dem Einfluß von Polarisationskräften[2]) gebildeten O_4-Moleküls nahe. Da die Breite der Bänder auch im Spektrum des festen Sauerstoffs (Temperatur $< 55^0$ abs.) beträchtlich ist[3]), hängt sie offensichtlich mit Energieminima in den Potentialkurven der beiden kombinierenden O_4-Zustände zusammen.

Die Zuordnung dieser kontinuierlichen Bänder zum $(O_2)_2$-Molekül ist schon früher vom Verfasser[4]) und wenig später unabhängig von Ellis und Kneser[5]) vorgeschlagen worden. Letztere versuchen in ihrer Arbeit, aus der Breite der Bänder auf die Dissoziationsenergie des O_4 zu schließen, indem sie den Abstand des Intensitätsmaximums jedes Bandes von seiner kurzwelligen Grenze als Dissoziationsenergie deuten wollen[6]). Dieser Versuch beruht aber auf einen Irrtum. Einmal nämlich setzt diese Deutung einen kernabstandsunabhängigen Verlauf der Potentialkurve des oberen Zustandes voraus, was im Widerspruch zu allen Erfahrungen an Polarisationsmolekülen steht, und zweitens beruht die angebliche Übereinstimmung dieses Wellenzahlabstandes mit der Dissoziationsenergie auf einen Irrtum bei der Energieberechnung, indem der Dissoziationsenergie von 128 cal/Mol eine Wellen-

[1]) W. Finkelnburg u. W. Steiner, ZS. f. Phys. **79**, 69, 1932. — [2]) Unter „Polarisationskräften" verstehen wir natürlich ganz allgemein die Londonschen „Kräfte zweiter Ordnung" (vgl. ZS. f. Phys. **63**, 245, 1930). — [3]) J. C. McLennan, H. D. Smith u. J. O. Wilhelm, Trans. Roy. Soc. Canada **24**, 65, 1930. — [4]) W. Finkelnburg, Phys. ZS. **34**, 546, 1933. — [5]) J. W. Ellis u. H. O. Kneser, ebenda **86**, 583, 1933. — [6]) Die nach der Londonschen Theorie berechnete Dissoziationsenergie des O_4 liegt in Übereinstimmung mit Lewis Schätzung etwas unter 0,01 Volt.

zahlbreite von 45 cm^{-1} (und nicht 450!) entspricht, während die angegebene Halbbreite der kontinuierlichen Bänder die Größenordnung 300 bis 500 cm^{-1} besitzt.

Eine plausible Deutung der Bänder dagegen ergibt sich unter Übertragung der bei den zweiatomigen Polarisationsmolekülen gewonnenen Ergebnisse[1]) aus der Potentialkurvendarstellung Fig. 1. Hier ist, wie üblich, die potentielle Energie der beiden Partner — in diesem Fall der beiden O_2-Moleküle — gegeneinander als Funktion des Abstandes für den Grundzustand und einen angeregten Zustand des O_4 dargestellt. Die Potentialkurve des Grundzustandes besitzt kein merkliches Minimum, da die Dissoziationsenergie nur 0,0055 Volt beträgt. Im angeregten Zustand dagegen müssen wir wegen der Breite der Bänder ein schwaches Minimum und ein früheres Ansteigen der Potentialkurve bei abnehmendem Kernabstand annehmen, *beides* in Übereinstimmung mit allen bekannten Ergebnissen bei zweiatomigen Polarisationsmolekülen. Das Maximum des Bandes entspricht den nach dem Franck-Condon-Prinzip wahrscheinlichsten Übergängen *a*, die langwellige Grenze dem Übergang *b* und der kurzwellige Teil des Bandes den Übergängen *c*. Da ferner stets einige O_2-Moleküle genügend kinetische Energie besitzen, um im Stoß etwas die Potentialkurve des Grundzustands „hochzulaufen", finden mit geringerer Energie auch Übergänge *c'* statt, die den violetten Ausläufer der Bänder erklären. Infolge der hier noch nicht berücksichtigten Rotation stellen die einzelnen Übergänge schmale Banden dar, was die Unschärfe auch der langwelligen Grenze der Bänder erklärt. Wie Fig. 1 zeigt, läßt sich also angesichts der Kleinheit der Dissoziationsenergie des Grundzustandes aus den Spektren über diese nichts aussagen, dagegen gibt der Abstand der langwelligen Grenze vom Maximum in jedem Band einen rohen Wert für die Dissoziationsenergie des betreffenden angeregten Zustandes. Für die den verschiedenen kontinuierlichen Bändern entsprechenden angeregten Zustände des O_4 ergeben sich so Dissoziationsenergien von 0,02 bis 0,05 Volt, also größenordnungsmäßig durchaus zu erwartende Werte. Für steigende Temperatur folgt aus unserer Deutung eine wachsende Ausdehnung der Bänder nach Violett, was durch

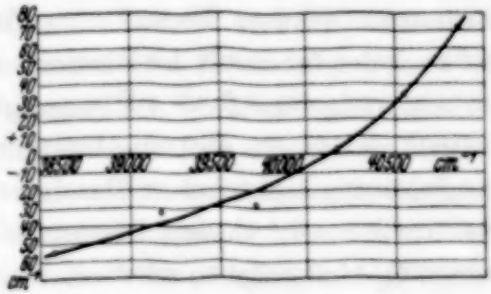


Fig. 1.

[1]) Vgl. die zusammenfassende Darstellung bei W. Finkelnburg, Phys. ZS. **34**, 546, 1933.

Untersuchung der Absorption des komprimierten Sauerstoffs in Abhängigkeit von der Temperatur leicht geprüft werden kann.

Scheint diese Deutung der kontinuierlichen Bänder als Spektren eines O_4-Polarisationsmoleküls durch ihre Eigenschaften ziemlich gesichert, so bestehen doch noch große Schwierigkeiten bei der Deutung der angeregten Zustände selbst. Von Ellis und Kneser[1]) ist auf Grund von Kombinationsbeziehungen zwischen den einzelnen Bändern eine Deutung vorgeschlagen worden, bei der die schwach auch in der Atmosphäre beobachteten ultraroten Banden einem Übergang im O_2-Molekül vom Grundzustand $^3\Sigma$ zu dem theoretisch vorhergesagten und durch Messungen der spezifischen Wärme[2]) auch festgestellten $^1\Delta$-Zustand zugeschrieben werden, während die oben behandelten sichtbaren und kurzwelligen Bänder doppelt angeregten $(O_2)_2$-Zuständen zugeordnet werden. Gegen diese Deutung erheben sich theoretisch schwere Bedenken. Einmal nämlich ist schwer einzusehen, daß nach der Intensität der Bänder der unter Durchbrechung zweier Auswahlverbote erfolgende $^3\Sigma \rightarrow {}^1\Delta$-Übergang etwa um eine Größenordnung intensiver auftritt als der eine einfache Interkombination darstellende $^3\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$-Übergang der atmosphärischen Banden. Zweitens aber sollte theoretisch angesichts der sehr kleinen Dissoziationsenergie die Kopplung zwischen den beiden O_2-Molekülen so schwach sein, daß Übergänge zu doppelt angeregten Termen, d. h. unter Anregung je eines Elektrons in jedem der beiden O_2-Moleküle, extrem unwahrscheinlich sind und nicht, wie beobachtet, in gleicher Intensität wie die Übergänge zu einfach angeregten Zuständen auftreten. Auf der anderen Seite ist nicht nur die zahlenmäßige Übereinstimmung der beobachteten Bänder mit der Ellis-Kneserschen Deutung innerhalb der allerdings geringen Meßgenauigkeit vollkommen, sondern es treten auch alle die und nur die nach der Ellis-Kneserschen Hypothese zu erwartenden Bänder auf.

Nehmen wir deshalb diese Deutung als vorläufige Arbeitshypothese an[3]), so kommen wir nach unseren obigen Überlegungen zu Aussagen über die einzelnen kombinierenden O_4-Zustände. Daß der O_4-Grundzustand entsprechend der sehr kleinen Dissoziationsenergie nur wenig vom O_2-Grundzustand verschieden ist, wurde schon gezeigt. Ein ähnliches Verhalten haben wir für den aus der Zusammenführung eines normalen und eines $^1\Sigma$-Sauerstoffmoleküls entstehenden O_4-Term zu erwarten. Denn besäße dieser ein merkliches Minimum, so könnten nicht scharfe, bei steigendem

---

[1]) J. W. Ellis u. H. O. Kneser, ZS. f. Phys. **86**, 583, 1933. — [2]) B. Lewis u. G. v. Elbe, Phys. Rev. (2) **41**, 678, 1932. — [3]) Für die Möglichkeit einer Prüfung der Hypothese vgl. Abschnitt 4.

Druck verbreiternde Banden beobachtet werden, sondern ein von Beginn an breites Band. Die atmosphärischen Banden des O_4 wären demnach einfach gestörte O_2-Banden. Für den aus zwei angeregten O_2-Molekülen entstehenden $(^1\Sigma + {}^1\Delta)$-Zustand des O_4 ergäbe sich aus der Bandbreite eine Dissoziationsenergie von etwa 0,03 Volt, für den $(^1\Delta + {}^1\Delta)$-Zustand eine noch etwas größere in Übereinstimmung mit der Erwartung stärkerer Polarisationswirkung bei Beteiligung von Molekülzuständen mit resultierenden Bahnimpulsmomenten.

3. Der ultraviolette Bandenzug 2900 *bis* 2400 Å. Wir wenden uns jetzt dem ultravioletten Bandenzug zwischen 2900 und 2400 Å zu. Beobachtet sind 11 Banden mit von 700 auf 300 cm^{-1} abnehmenden Abständen; an das kurzwellige Ende schließt sich ein intensives Kontinuum an. Steiner und der Verfasser[1]) haben durch Messungen nachgewiesen, daß die Absorption im komprimierten Sauerstoff zwischen 60 und 600 Atm. quadratisch mit dem Druck ansteigt, woraus die Zuordnung zu einem $(O_2)_2$-Molekül folgt. Da die Banden gegen die Dissoziationsenergie des normalen O_2-Moleküls (5,1 Volt) konvergieren, wurde als oberer Zustand der Banden ein $(O_2)_2$-Zustand angenommen, dessen eines O_2 normal und dessen anderes O_2 angeregt ist, aber in zwei normale O-Atome dissoziiert. Aus der Intensitätsverteilung folgte, daß dieser angeregte O_2-Zustand wesentlich unstabiler sein muß, d. h. einen wesentlich größeren Kernabstand besitzen muß, als der O_2-Grundzustand. Jede der Banden besitzt drei Maxima, deren intensivstes in der Mitte liegt. Die Abstände der Seitenmaxima vom mittleren sind für alle elf Banden konstant 136 cm^{-1} für das langwellige und 119 cm^{-1} tür das kurzwellige. Aus theoretischen Gründen und wegen dieser vermeintlichen Triplettstruktur wurde der Bandenzug einem $^3\Sigma \to {}^3\Delta$-Übergang des O_2 im $(O_2)_2$ zugeordnet[2]). Zwei Hauptfragen sind bei diesem Spektrum noch offen:

1. Der Zusammenhang des Systems mit einem von Herzberg[3]) schwach in Sauerstoff von Atmosphärendruck gefundenen Bandenzug, dessen Banden aus je einem Q-Zweig bestehen (Deutung $^3\Sigma_g^- \to {}^3\Sigma_u^+$) und deren

[1]) W. Finkelnburg u. W. Steiner, ZS. f. Phys. **79**, 69, 1932. — [2]) *Zusatz bei der Korrektur.* In einer Notiz in den Naturwissenschaften (**22**, 237, 1934) weisen Ny Tsi Zé und Cho'ong Shin Piaw auf die Übereinstimmung einiger dieser Banden mit einigen von ihnen gemessenen Ozonbanden hin und schließen daraus auf eine ähnliche Elektronenstruktur von O_3 und O_4. Ganz abgesehen von den theoretisch gegen diese Deutung sprechenden Gründen kann aber die Übereinstimmung nur eine zufällige sein, da die zum Vergleich herangezogenen Ozonbanden einige wenige aus einer sehr großen Anzahl gleich intensiver sind und der ganze Charakter der Banden ein anderer als der der O_4-Banden ist. — [3]) G. Herzberg, Naturwissensch. **20**, 577, 1932.

extrapolierte Nullinien annähernd mit unsern mittleren Maxima zusammenfallen.

2. Die Deutung der drei Maxima der Banden, die, wie wir sehen werden, nicht als Triplettstruktur gedeutet werden können.

Wir können nun unter der Voraussetzung, daß weder in unseren noch in Herzbergs Wellenlängenmessungen ein erheblicher Maßstabsfehler enthalten ist, die Unabhängigkeit unseres Bandenzuges von dem Herzbergschen nachweisen. Dazu steigern wir die Genauigkeit unserer Wellenlängenwerte der mittleren Bandenmaxima durch Benutzung der Messungen der Nebenmaxima (Tabelle 1). Nachdem nämlich nachgewiesen ist, daß die Nebenmaxima konstante Abstände von den mittleren Maxima besitzen, lassen sich durch Addition bzw. Subtraktion dieser Abstände von den Meßwerten der Nebenmaxima je zwei neue unabhängige Werte für die mittleren Maxima gewinnen. Durch Mittelbildung ergeben sich so erheblich genauere Werte für die Wellenlängen unserer elf Banden. Trägt man jetzt für die sechs Herzbergschen Banden, die mit den unseren annähernd zusammenfallen, den Wellenzahlabstand der Herzbergschen Nullinien von unseren Hauptmaxima gegen die Wellenzahlen der Banden selbst auf, so erhält man die in Fig. 2 eingezeichneten Punkte, die einwandfrei zeigen, daß eine systematische Abweichung zwischen dem Herzbergschen Bandenzug und dem unseren besteht[1]). *Beide Bandensysteme sind also unabhängig, d. h. das O_2-Molekül besitzt zwei verschiedene in normale Atome dissoziierende angeregte Zustände mit annähernd gleichem Kernabstand von* 1,5 Å *und annähernd gleichem Verlauf der Schwingungsquanten.*

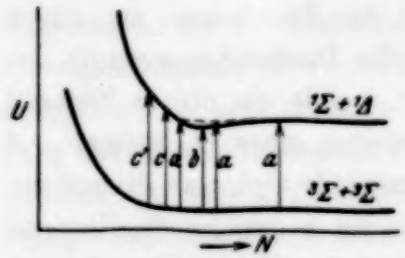


Fig. 2.

Bezüglich der drei Maxima jeder unserer Banden ist von Steiner und dem Verfasser[2]) zwingend nachgewiesen worden, daß sie nicht als die drei Zweige einer Bande gedeutet werden können. Auch die zunächst angenommene Deutung als Triplettstruktur des $^3\Delta$-Terms erweist sich bei

[1]) Man könnte hier einwenden, daß wir nicht die Abstände der Herzbergschen *Nullinien* gegen unsere Banden*maxima* auftragen dürften, weil diese auch im gleichen System nicht konstant zu sein brauchten. Wir werden aber zeigen, daß unsere Maxima als einzelne Schwingungsbanden gedeutet werden müssen, und die Schärfe der Maxima zeigt, daß die Rotation ohne wesentlichen Einfluß auf ihre Wellenlänge ist. Im gleichen Bandensystem müßte der Abstand Nullinie—Maximum dieser Art also konstant sein, und unser Beweis ist stichhaltig. — [2]) W. Finkelnburg u. W. Steiner, ZS. f. Phys. **79**, 69, 1932.

Tabelle 1.

Wellenzahlen der Ultraviolettbanden des O_4 und der Nullinien der Herzberg-Banden.

Messungen Finkelnburg und Steiner cm^{-1}	Verbesserte Werte cm^{-1}	Nullinien der Herzbergbanden des O_2	Messungen Finkelnburg und Steiner cm^{-1}	Verbesserte Werte cm^{-1}	Nullinien der Herzbergbanden des O_2
35 067	35 192		39 036	39 175	39 142
			39 158		
35 300			39 312		
35 755	35 906		39 592	39 714	39 685
35 909			39 702		
36 025			39 829		
36 486	36 621		40 036	40 171	40 173
36 619			40 165		
36 740			40 294		
37 164	37 309		40 424	40 556	40 589
37 330			40 556		
37 414			40 671		
37 839	37 974		—	40 853	40 924
37 982			—		
38 084			40 971		
38 450	38 585	(38 530)			41 157
38 584					
38 703					

näherer Betrachtung als unhaltbar. Abgesehen von der beträchtlichen Schärfe der Maxima [Einzelheiten der O_2-Bandenstruktur sollten analog wie bei den anderen $(O_2)_2$-Spektren bereits ausgeschmiert sein!) folgt nämlich theoretisch aus der Wechselwirkung von Elektronenbewegung und Schwingung eine Abhängigkeit der Multiplettaufspaltung von der Schwingungsquantenzahl, und eine solche ist auch tatsächlich bei allen untersuchten Multiplettbanden gefunden worden. Bei der starken Anharmonizität und lockeren Bindung in unserem angeregten O_2-Zustand sollte diese Änderung der Triplettaufspaltung mit der Schwingungsquantenzahl besonders groß sein. Im Gegensatz hierzu sind die beobachteten Abstände der drei Maxima in allen Banden, d. h. beim wenig schwingenden wie beim nahezu dissoziierenden Molekül, konstant. Da ebenso wie für die Multiplettaufspaltung auch für jede andere auf Elektroneneigenschaften beruhende Aufspaltung die Abhängigkeit von der Schwingung zu erwarten ist, scheint zwangsläufig zu folgen, daß unsere drei Maxima weder durch Elektroneneigenschaften noch, wie schon früher nachgewiesen, durch Rotationseigenschaften des Moleküls erklärt werden können.

Es bleibt hiernach nur noch eine Möglichkeit übrig, nämlich diese Struktur durch Schwingungseigenschaften des $(O_2)_2$-Moleküls zu erklären; und da die elf Banden des Bandenzuges den verschiedenen Schwingungen der beiden O-Atome im angeregten O_2 innerhalb des $(O_2)_2$ entsprechen, müssen wir die Maxima der Banden den Schwingungen des angeregten O_2 gegen das unangeregte im O_4 zuordnen. Eine derartige O_2—O_2-Schwingungsstruktur sollte wegen der geringen Bindung in erster Näherung unabhängig sein von den Schwingungen in dem einen O_2; die durch sie bewirkten Intensitätsmaxima sollten in Übereinstimmung mit der Beobachtung auch bei hohen Drucken scharf bleiben, und die Abstände der Maxima sollten wegen der Anharmonizität der Schwingung von Rot nach Violett abnehmen, wieder in Übereinstimmung mit der Beobachtung, daß der Abstand der beiden ersten Maxima 136 cm^{-1}, der zwischen dem zweiten und dritten 119 cm^{-1} beträgt.

Deuten wir hiermit den Abstand 136 cm^{-1} als Grundschwingungsquant der O_2—O_2-Schwingung, so bedeutet das die Annahme eines deutlichen Minimums der Potentialkurve dieses angeregten O_4-Zustandes, im Gegensatz zu den oberen Zuständen der kontinuierlichen Bänder im Sichtbaren. Während jene aber durch Zusammenführung von zwar angeregten, aber — wie Kernabstände und Größe der Schwingungsquanten zeigen — kaum deformierten O_2-Molekülen entstehen, entsteht der obere Zustand unserer ultravioletten Banden durch Zusammenführung eines normalen und eines stark deformierten O_2-Moleküls (siehe vergrößerten Kernabstand und aufgelockerte Bindung!). Wir erwarten hier also schon theoretisch eine größere Wechselwirkung, die leicht zur Ausbildung einiger stabiler Schwingungszustände der beobachteten Größe führen kann. Auf der anderen Seite zeigt die angenäherte Übereinstimmung der extrapolierten Konvergenzstelle der Banden mit der O_2-Dissoziationsenergie, daß die zur Dissoziation dieses O_4-Zustandes in zwei O_2-Moleküle erforderliche Energie nur einige hundert cm^{-1} betragen kann, und das Auftreten von nur drei Maxima in jeder Bande ist damit in Übereinstimmung. Schon der vierte O_2—O_2-Schwingungszustand würde also oberhalb der Dissoziationsenergie dieses $(O_2)_2$-Zustandes liegen. Ein solches Verhalten der Schwingung ist für zweiatomige Moleküle ungewöhnlich, für mehratomige von der Art des hier behandelten wegen der komplizierteren Wechselwirkungen aber durchaus nicht unwahrscheinlich.

4. Sonstige mehratomige Polarisationsmoleküle. Es liegt nun nahe, im Anschluß an unsere obigen Überlegungen die Frage aufzuwerfen, ob das $(O_2)_2$-Polarisationsmolekül einen Sonderfall darstellt oder ob wir ganz all-

gemein mit der Existenz ähnlicher mehratomiger Polarisationsmoleküle zu rechnen haben. Letzteres ist nun sicher der Fall, da ja schon eine sehr geringe Wechselwirkung zur Bildung derartiger Moleküle ausreicht. Wir erwarten deshalb neben Molekülen der Typen A_2—A_2 und A_2—B_2 auch solche vom Typ A_2—C, d. h. Polarisationsbindung zwischen einem Molekül und einem polarisierbaren Atom. Daß bisher lediglich das O_4-Molekül beobachtet worden ist, liegt an der günstigen spektralen Lage der oben besprochenen Spektren. Zur Beobachtung weiterer mehratomiger Polarisationsmoleküle kommen, da ihre Existenz auf das Gebiet niedriger Temperaturen und sehr hoher Drucke beschränkt ist, in erster Linie Verbindungen zwischen stabilen Gasen in Frage. Hier interessieren uns besonders die Sauerstoff-Polarisationsmoleküle vom Typ O_2—X_2 und O_2—Y, weil wir über deren Spektren etwas aussagen können, und weil die Untersuchung dieser Moleküle im hochkomprimierten Gas die noch offenen Fragen bezüglich der Deutung der O_4-Spektren zur Entscheidung bringen kann.

Ersetzen wir nämlich im O_4 ein unangeregtes O_2 durch ein ähnliches, schwerer anregbares Molekül, z. B. N_2, so erwarten wir die Absorption aller derjenigen O_4-Spektren durch diese O_2—X_2-Moleküle, durch deren Absorption nur ein O_2 angeregt wird, weil der Ersatz eines normalen O_2 etwa durch ein N_2 keinen prinzipiellen Einfluß auf die Elektronensprungspektren ausüben kann. Die zu doppelt angeregten O_4-Zuständen gehörenden Spektren dagegen können offensichtlich von O_2—X_2-Molekülen nicht absorbiert werden. Wir haben also hier die Möglichkeit einer Entscheidung über die Richtigkeit der Ellis-Kneserschen Hypothese[1]) der Doppelanregung bei Absorption der sichtbaren O_4-Bänder[2]). Der ultraviolette Bandenzug im Gebiet 2900 bis 2400 Å sollte, da er zur Anregung nur eines O_2 führt, auch von einem O_2—X_2-Molekül absorbiert werden, doch erwarten wir eine geringe Änderung der Struktur der einzelnen Banden, da die Schwingung des O_2 gegen das X_2 von der Natur des X_2 abhängt. Hier kann durch die gleichen Versuche also eine Entscheidung über die Richtigkeit unserer Erklärung der Bandenmaxima als O_2—O_2-Schwingungsstruktur herbeigeführt werden.

---

[1]) J. W. Ellis und H. O. Kneser, ZS. f. Phys. **86**, 583, 1933. — [2]) *Zusatz bei der Korrektur.* In einer eben erschienenen Arbeit (C. R. **198**, 1486, 1934) findet Guillien eine stärkere Abnahme der Absorption der sichtbaren Bänder als der der 7600 Å-Banden bei Zusatz von Stickstoff zum flüssigen Sauerstoff und glaubt damit die Zugehörigkeit der sichtbaren Banden zum O_4, der bei 7600 Å aber zum O_2 bewiesen zu haben. Nach unseren Überlegungen ist durch derartige Versuche ein solcher Beweis nicht möglich, doch sprechen die Versuche *für* die Zuordnung der sichtbaren Bänder zu doppelangeregten Molekülen.

Zu dieser letzten Untersuchung dürften namentlich die Sauerstoff-Edelgas-Polarisationsmoleküle vom Typ O_2—Y geeignet sein, da wir aus den Untersuchungen über die zweiatomigen Metall-Edelgas-Polarisationsmoleküle über die Wirkung der verschiedenen Edelgase gut unterrichtet sind. Wegen der mit steigender Ordnungszahl zunehmenden Polarisierbarkeit der Edelgase erwarten wir erstens eine Zunahme der Gesamtabsorption unserer Banden beim Übergang von Helium zu Argon, Krypton und Xenon, und zweitens, soweit überhaupt beobachtbar, ein Zusammenrücken der Maxima der einzelnen Banden, d. h. eine Abnahme der O_2—Y-Schwingungsquanten. Wir können aber noch einen Schritt weiter gehen und unter Verwendung der bekannten kritischen Daten der Gase zu quantitativen Schlüssen gelangen. Die aus der empirischen Zustandsgleichung sowie aus den kritischen Daten der Gase errechneten van der Waalsschen Anziehungskonstanten a sind für N_2, CO und Ar innerhalb der Bestimmungsgenauigkeit gleich der des O_2. Bei Untersuchung von Molekülen O_2—X bzw. O_2—Y mit diesen Gasen sollte man also Gleichartigkeit der zum einfach angeregten O_2 gehörenden Spektren mit den O_4-Spektren erwarten, wenn wirklich die Polarisierbarkeiten maßgebend sind. Eine sechsmal kleinere a-Konstante besitzen H_2 und Ne, während die Anziehungskonstante des Heliums nur $^1/_{40}$ der des O_2 beträgt. Die Wahrscheinlichkeit der Beobachtung von O_2—He-Spektren ist also extrem klein. Von den sonst noch in Frage kommenden Gasen haben Methan die 1,6fache, Krypton die 1,7fache und Xenon die 3fache Anziehungskonstante wie O_2. Die Untersuchung der O_2—Xe-Spektren wäre deshalb wegen der zu erwartenden größeren Dissoziationsenergien in allen Zuständen von besonderem Interesse.

Mein Dank gilt wieder Herrn Prof. Dr. R. A. Millikan für die Gastfreundschaft in seinem Institut, den Herren Dr. J. W. Ellis, Dr. R. M. Badger und Dr. W. V. Houston für interessante Diskussionen.

Pasadena/Calif., Norman Bridge Laboratory of Physics, California Institute of Technology, April 1934.

Bemerkung zu vorstehender Arbeit „Über die Deutung der O_4-Spektren und den Nachweis mehratomiger Polarisationsmoleküle“ von W. Finkelnburg.

Von **H. Salow** in Berlin.

(Eingegangen am 5. Juli 1934).

Durch die Freundlichkeit von Herrn W. Finkelnburg erhielt ich kurz vor dem Erscheinen Kenntnis von der vorstehenden Arbeit. Im Verfolg der von Finkelnburg und Steiner begonnenen Arbeit[1]) über die O_2-Absorption bei hohen Drucken habe ich auf Veranlassung von W. Steiner im November 1933 eine Untersuchung des Fremdgaseinflusses auf die O_2-Absorption von 2400 bis 2900 Å begonnen. Dabei zeigte sich eine Erhöhung der Absorption durch Zusatzgase in der Reihenfolge He, Ne, Ar, N_2, CO_2. Von einigen dieser Resultate erhielt Herr W. Finkelnburg zu Anfang April dieses Jahres briefliche Mitteilung. Da aber die Arbeit noch nicht abgeschlossen ist, kann nicht endgültig zu den theoretischen Überlegungen Finkelnburgs Stellung genommen werden.

Berlin, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

---

[1]) W. Finkelnburg u. W. Steiner, ZS. f. Phys. **79**, 69, 1932.

(Aus dem Physikalischen Institut der Deutschen Universität in Prag.)

Untersuchungen über thermische Diffusion in Gasgemischen.

Von **Grete Blüh** und **Otto Blüh** in Prag.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Mai 1934.)

Die thermische Diffusion von Gemischen von Wasserstoff-Kohlendioxyd und Wasserstoff-Stickstoff wird mit einer interferometrischen Methode beobachtet.

Einleitung.

In einem Gemisch beliebigen Aggregatzustandes erzeugt ein Temperaturunterschied eine Konzentrationsänderung. Diese Erscheinung ist zuerst an einem Flüssigkeitsgemisch von Ludwig[1]) und von Soret[2]) beobachtet worden (Ludwig-Soret-Effekt). In jüngster Zeit wurde dieser Effekt auch an festen Körpern — an einem Mischkristall von CuBr—AgBr — von H. Reinhold und E. Schulz[3]) nachgewiesen, wobei sich diese Untersuchung auf eine thermodynamische Theorie von C. Wagner[4]) stützen konnte.

Enskog[5]) und Chapman[6]) gelang es, basierend auf der kinetischen Theorie der Gase, eine Voraussage über die in Gasgemischen bei Temperaturunterschieden auftretende teilweise Entmischung zu machen. Diese Erscheinung erhielt von Chapman den Namen „thermische Diffusion" (th. D.); sie hat insofern Bedeutung, weil ihre Beobachtung einen Weg zur Erforschung der Größe der Molekularkräfte bietet. Im Anschluß an die theoretischen Arbeiten wurden von Chapman und Dootson[7]), später von Ibbs[8]) und Mitarbeitern mehrere experimentelle Untersuchungen über diesen Gegenstand ausgeführt, welche die Theorie bestätigten. Die vorliegende Arbeit will mit Hilfe einer anderen Beobachtungsmethode gleichfalls einen experimentellen Beitrag zu dieser Frage liefern.

---

[1]) C. Ludwig, Wiener Ber. **20**, 539, 1856. — [2]) Ch. Soret, Arch. de Genève **2**, 48, 1879; **4**, 209, 1880. — [3]) H. Reinhold u. E. Schulz, ZS. f. phys. Chem. (A) **164**, 241, 1933. — [4]) C. Wagner, Ann. d. Phys. **3**, 629, 1929. — [5]) D. Enskog, Phys. ZS. **2**, 538, 1911; Ann. d. Phys. **38**, 742, 1912. — [6]) S. Chapman, Proc. Roy. Soc. London (A) **93**, 1, 1916; Phil. Transact. **217**, 157, 1917; Phil. Mag. **34**, 146, 1917. — [7]) S. Chapman u. F. W. Dootson, Phil. Mag. **33**, 268, 1917. — [8]) T. L. Ibbs, a. a. O.

1. Grundlagen der Theorie der thermischen Diffusion.

Die Theorie der th. D. hängt eng zusammen mit den einfachsten dynamischen Erscheinungen in Gasen[1]), nämlich mit der inneren Reibung, der Wärmeleitung und der Diffusion, für welche die Annahmen der klassischen Theorie weitgehend anwendbar sind. Bei den genannten Phänomenen handelt es sich um Vorgänge, welche zu einem Gleichgewichtszustand hinstreben, wenn anfänglich innerhalb des Gases eine Ungleichmäßigkeit bzw. der Geschwindigkeit, der Wärme oder der Konzentration vorhanden ist. Nach der kinetischen Theorie erfolgt der Ausgleich durch Vermittlung der hin- und herfliegenden Moleküle. Trotz der großen mittleren Geschwindigkeit, welche die Moleküle eines Gases bei Normalbedingungen haben (für Wasserstoff: 1839 m/sec), wird der Transport der obengenannten Größen doch nur sehr langsam erfolgen, weil die Moleküle eine sehr große Zahl von Zusammenstößen mit anderen Molekülen erfahren, wobei sie nur sehr kleine Wege jeweils zurücklegen.

Über die Art der von den Molekülen ausgeübten abstoßenden Kräfte, wie sie beim Zusammentreffen von zwei Molekülen auftreten, lassen sich zwei Annahmen machen. Einmal betrachtet man die Moleküle als elastische Kugeln, welche nach den Gesetzen des Stoßes aufeinander wirken, wie bei der Ableitung des Gasdruckes in der elementaren kinetischen Theorie angenommen wird. Oder man geht von der allgemeinen Annahme aus, daß zwischen den punktförmig gedachten Molekülen abstoßende Zentralkräfte herrschen, die verkehrt proportional mit einer Potenz der Entfernung wirken. Die Annahme des elastischen Stoßes kann selbstverständlich als Spezialfall der abstoßenden Zentralkräfte angesehen werden. Diese abstoßende Kraft kann dargestellt werden durch den Ausdruck

$$K = \frac{\text{const}}{\left(\frac{r}{r_0}\right)^q},$$

wo r der Abstand der Teilchen und q eine Konstante bedeutet. Maxwell hat das allgemeine Abstoßungsgesetz für den Fall $q = 5$ spezialisiert, da dieser Ansatz bei der mathematischen Durchrechnung der dynamischen Erscheinungen in Gasen bedeutende Vereinfachungen gestattet.

In diesem Falle erhält man für die Diffusion eines Gasgemisches die Diffusionsgleichung $\Gamma = -D_{12} \cdot \text{grad}\, \lambda$, wonach der Diffusionsstrom dem Konzentrationsgradienten proportional ist und vom Gefälle der Temperatur

[1]) Vgl. z. B. J. H. Jeans, Dynamische Theorie der Gase. IV. Aufl. Übersetzt von R. Fürth. Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1926.

nicht abhängt. Enskog (l. c.) und Chapman (l. c.) haben später unabhängig voneinander die Theorie zu verallgemeinern gesucht und fanden dabei, daß in der Diffusionsgleichung neben dem Konzentrationsgradienten $\partial\lambda/\partial x$ auch Glieder mit $\partial T/\partial x$ vorkommen. $\partial T/\partial x$ bedeutet ein Temperaturgefälle in der x-Richtung und zeigt an, daß bei Vorhandensein eines solchen Gefälles ein Diffusionsprozeß vor sich geht, selbst wenn kein Unterschied der Konzentration vorhanden ist. Chapman hat die Erscheinung der thermischen Diffusion in einer Reihe von Arbeiten theoretisch behandelt, in welchen die Größe der Entmischung in einem Gasgemisch berechnet wird, welches einem Temperaturgefälle ausgesetzt ist.

Die Gleichung für die th. D. lautet:

$$u_0' = -D_t \frac{\partial \log T}{\partial x},$$

wo u_0' der Diffusionsstrom der schwereren Moleküle, T die absolute Temperatur und D_t der Koeffizient der thermischen Diffusion ist. Die th. D. hat eine Ungleichmäßigkeit in der Zusammensetzung des Gasgemisches zur Folge; diese kann aber nur bis zu einem ganz gewissen Grade eintreten, weil der gewöhnliche Diffusionsprozeß, der charakterisiert ist durch den Koeffizienten D_{12}, dahin strebt, die thermisch entstandene Entmischung wieder rückgängig zu machen. Für den Gleichgewichtszustand lautet die Gleichung für die thermische Entmischung, die durch ein Temperaturgefälle in der x-Richtung bewirkt wird, folgendermaßen:

$$\frac{\partial \lambda_1}{\partial x} = -\frac{\partial \lambda_2}{\partial x} = -k_t \frac{\partial \log T}{\partial x},$$

wo $\lambda_1 = \dfrac{v_1}{v_1 + v_2}$ und $\lambda_2 = \dfrac{v_2}{v_1 + v_2}$ (1 und 2 sind die Indizes des schweren bzw. leichten Gases in der Mischung), T die absolute Temperatur, und k_t das Verhältnis des Koeffizienten der th. D. zu dem Koeffizienten der gegenseitigen Diffusion D_{12} bedeuten. Integriert man diese Gleichung zwischen zwei Grenzen für x, z. B. x_{warm} und x_{kalt}, so erhält man die Änderung in λ_1 oder λ_2:

$$\Delta\lambda_1 = -\Delta\lambda_2 = -k_T \cdot \log T_2/T_1.$$

T_2 ist die Temperatur der warmen Seite, T_1 die der kalten Seite. Der Wert von k_t hängt nach der Theorie ab von den Massen und Größen der Moleküle, und zwar so, daß ein großes Massen- oder Größenverhältnis eine große Entmischung hervorruft. Außerdem ist der Effekt abhängig von der Natur der Kräfte, die während des Zusammenstoßes wirken, indem er seinen

Maximalwert erreicht, wenn die Moleküle als starre elastische Kugeln betrachtet werden, und verschwindet, wenn ein Kraftgesetz mit der fünften Potenz der Abstoßung gültig ist.

Chapman und Hainsworth[1]) haben für einige Spezialfälle den Wert für k_t berechnet, wobei sie die Moleküle als starre elastische Kugeln betrachten und für die Durchmesser σ der Moleküle die aus Viskositätsmessungen bekannten Werte einsetzen, welche in die Konstanten a_1 bis a_5 eingehen, und erhalten:

$$k_t = \frac{5}{2} \cdot \frac{a_1 \lambda_1 + a_2 \lambda_2}{a_3 + a_4 \frac{\lambda_1}{\lambda_2} + a_5 \frac{\lambda_2}{\lambda_1}}.$$

Bildet man verschiedene Verhältnisse λ_1/λ_2, so ergeben sich für k_t Maximalwerte, wenn λ_1 annähernd gleich ist λ_2.

Die komplizierte Chapmansche Theorie gestattet in gewissen Fällen Annäherungen; z. B. für den Fall, daß $m_1 : m_2 = \infty$ und $\sigma_1 = \sigma_2$ oder $\sigma_1 : \sigma_2 = \infty$. In einer besonderen Arbeit hat Chapman[2]) eine Berechnung für den Fall durchgeführt, wenn $m_1 = m_2$, wo also die thermische Entmischung nur abhängig ist vom Verhältnis der Durchmesser und von den verschiedenen Molekularkräften. Damit verwandt ist der Fall von th. D. in einem Isotopengemisch[3]). Schließlich hat Chapman[4]) auch noch ausführlich die thermische Diffusion in einem Gemisch betrachtet, wo eine Komponente in sehr kleiner Konzentration vorkommt; die theoretische Behandlung gestattet in diesem Falle wesentliche Vereinfachungen, jedoch ist die experimentelle Untersuchung schwierig, da die zu erwartende Entmischung sehr klein sein dürfte.

Praktisch realisierbar wäre z. B., wie Chapman vorschlägt, die Beobachtung der th. D. in einem Gasgemisch, dessen Komponenten Radiumemanation und Wasserstoff oder Helium wären, da hier die Voraussetzungen des betrachteten Spezialfalls möglichst erfüllt sind.

2. *Bisher vorliegende Experimente über thermische Diffusion.*

a) Chemische Analyse des Gasgemisches. Die ersten Experimente zur Bestätigung der Theorie wurden in einfacher Weise von F. W. Dootson (l. c.) ausgeführt. Zwei Glaskugeln von etwa 100 cm³ Inhalt standen durch einen Hahn mit breiter Bohrung miteinander in Verbindung. Die eine Kugel wurde in einem Sandbad auf 230° C erhitzt, während die zweite mit Hilfe

[1]) S. Chapman u. W. Hainsworth, Phil. Mag. **48**, 602, 1924. — [2]) S. Chapman, ebenda **34**, 146, 1917. — [3]) S. Chapman, ebenda **38**, 182, 1919. — [4]) S. Chapman, ebenda **7**, 1, 1929.

von fließendem Wasser auf der Temperatur von + 10° C konstant gehalten wurde. Beide Kugeln wurden zuerst mit einem Gemisch von H_2—CO_2 bei Atmosphärendruck gefüllt und dieses vier Stunden lang bei geöffnetem Zwischenhahn dem thermischen Diffusionsvorgange überlassen. Nachdem der Hahn geschlossen wurde, konnte der CO_2-Gehalt in jedem Gefäß einzeln durch chemische Analyse festgestellt werden. Es zeigte sich ein Überschuß von CO_2 auf der kalten Seite. In gleicher Übereinstimmung mit der Voraussage stand auch die Untersuchung eines Gasgemisches von H_2—SO_2, welche bei 18stündiger Dauer eine Anreicherung von Schwefeldioxyd auf der kalten Seite deutlich zeigte. Untersuchungen nach der gleichen Methode haben später auch noch Elliot und Masson[1]) und Lugg[2]) auch an H_2—CO_2-Gemischen vorgenommen, wobei sie mit einer elektrischen Ofenheizung Temperaturen bis 500° C erreichten.

b) Katharometermethode (Wärmeleitungsmethode). Untersuchungen von größerem Umfange, welche Anspruch auf größere Genauigkeit erheben, sind von T. L. Ibbs[3]) allein und gemeinsam mit mehreren Mitarbeitern ausgeführt worden. Zum Unterschied von den im ersten Abschnitt erwähnten Arbeiten verwendete Ibbs zur Bestimmung der Konzentration des Gasgemisches die bekannte Wärmeleitfähigkeitsmethode, eine Umkehrung der ursprünglich von A. Schleiermacher[4]) angegebenen Meßmethode zur Bestimmung des Wärmeleitungsvermögens, wie sie auch in jüngster Zeit Bonhoeffer und Harteck[5]) bei Entdeckung des Parawasserstoffs angewendet wurde. Ibbs bezieht sich auf das „Katharometer" von G. A. Shakespear[6]), welches von diesem für genaue Gasanalysen konstruiert wurde. Das Instrument muß mit Hilfe von Gasgemischen bekannter Konzentration empirisch geeicht werden; seine Genauigkeit wird mit 0,5% der Konzentration angegeben. Die zu den Katharometermethoden gehörigen Eichkurven zeigen freilich, daß die Empfindlichkeit der Methode besonders groß ist, wenn die schwerere Komponente im Überschuß vorhanden ist; d. h. die Empfindlichkeit ist in verschiedenen Konzentrationsgebieten eine verschiedene. In gewissen Gebieten wird die Messung sogar vollständig unmöglich gemacht. Das Katharometer wurde von den Autoren immer in der Form eines Differentialkatharometers benutzt. Zwei Wärmeleitfähigkeitsgefäße von kleinen Volumen (etwa 1 cm^3) sind in einem gemeinsamen

[1]) G. A. Elliot u. I. Masson, Proc. Roy. Soc. London (A) **108**, 383, 1925. — [2]) J. W. H. Lugg, Phil. Mag. **8**, 1019, 1929. — [3]) T. L. Ibbs, Proc. Roy. Soc. London (A) **99**, 385, 1921; weiter zitiert als (I). — [4]) A. Schleiermacher, Wied. Ann. **34**, 623, 1888. — [5]) K. F. Bonhoeffer u. P. Harteck, ZS. f. phys. Chem. (B) **4**, 113, 1929. — [6]) G. A. Shakespear, Proc. Roy. Soc. London (A) **97**, 273, 1920.

Metallblock untergebracht. In sie führen isoliert zwei Platinspiralen, welche durch einen schwachen Strom geheizt werden und die zugleich als Widerstandsthermometer dienen. Die beiden Spiralen liegen in zwei Zweigen einer Wheatstoneschen Brücke, an deren Brückengalvanometer der Ausschlag als Maß für die Zusammensetzung des Gasgemisches abgelesen werden kann. Beide Zellen werden mit Hilfe von fließendem Wasser auf einer gemeinsamen konstanten Temperatur gehalten. Die eine Katharometerzelle, die Vergleichszelle, ist mit Luft gefüllt und fest verschlossen, während die andere durch einen Diffusionsspalt mit einem größeren Glasgefäß in Verbindung steht. Dieses Gefäß hat etwa das zehnfache Volumen der Katharometerzelle und kann entweder in einem elektrischen Ofen geheizt oder durch Kühlflüssigkeiten auf tiefe Temperaturen gebracht werden. Der Apparat war immer so justiert, daß sich die kalte Seite unten befand. Wegen des geringen Volumens der Meßzelle stellt sich in ihr die Gleichgewichtskonzentration sehr rasch ein; die Versuchsdauer wird mit drei Minuten angegeben.

Ibbs[1]) und Ibbs und Underwood[2]) haben Untersuchungen einiger Gasgemische ausgeführt, bei welchen das Katharometergefäß die kalte Seite darstellt und die warme Seite entweder elektrisch geheizt oder auf die Temperatur von 100° C mit Hilfe von Wasserdampf gebracht wurde. Ibbs Grew und Hirst[3]) und Ibbs und Grew[4]) haben die Untersuchungen auf tiefe Temperaturen bis zu — 190° C ausgedehnt, wobei das Katharometer jetzt die warme Seite bildete.

c) Strömungsmethode. Schließlich seien noch Methoden erwähnt, welche ebenfalls von Ibbs[5]) und Ibbs und Wakeman[6]) angewendet wurden, welchen auch die Benutzung des Katharometers zur Gasanalyse gemeinsam ist, aber zum Unterschied zu den in b) besprochenen Methoden nicht mit einem abgeschlossenen Gasvolumen arbeiten, sondern mit einem strömenden Gasgemisch.

In der zweiten erwähnten Arbeit, welche zugleich die neueste Publikation von Ibbs (VI) darstellt, fließt ein Gasstrom von dauernd gleicher Zusammensetzung durch eine Röhre, welche durch eine Wasserkühlung auf etwa 10° C gehalten wird. Eine kleine nach oben gerichtete Abzweigung des Rohres wird elektrisch geheizt. In diesem Raum stellt sich eine der Temperatur entsprechende Konzentration des Gasgemisches ein, welche sich

[1]) T. L. Ibbs, Proc. Roy. Soc. London (A) **107**, 470, 1925 (II). — [2]) T. L. Ibbs u. L. Underwood, Proc. Phys. Soc. **39**, 227, 1927 (III). [3]) T. L. Ibbs, K. E. Grew u. A. Hirst, ebenda **41**, 456, 1929 (IV). — [4]) T. L. Ibbs u. K. E. Grew, ebenda **43**, 142, 1931 (V). — [5]) T. L. Ibbs, Proc. Roy. Soc. London (A) **99**, 385, 1921 (I). — [6]) T. L. Ibbs u. A. C. R. Wakeman, ebenda **134**, 613, 1932 (VI).

von derjenigen des strömenden Gasgemisches unterscheidet. Um die Konzentration auf der warmen Seite festzustellen, wurde eine Gasprobe durch eine feine Kapillare dem Katharometer zugeführt. Diese Form des Apparates erfordert zwar eine längere Versuchsdauer, soll aber genaue Resultate liefern.

d) Ergebnisse der Untersuchungen. Schon die erste Arbeit von Ibbs hatte das vorläufige Resultat von Dootson in einem weiten Bereich bestätigt, da die warme Seite bis zu Temperaturen von 600° C erhitzt wurde. Es wurden zahlreiche Konzentrationsverhältnisse eines CO_2—H_2-Gemisches untersucht und dabei ein Zusammenhang zwischen der prozentischen Entmischung und dem Prozentgehalt des Gemisches gefunden, aus welchem ersichtlich ist, daß die bewirkte Trennung am größten ist, wenn ursprünglich beide Gase in nahezu gleichen Volumprozenten vorhanden waren. In der zweiten Arbeit hat Ibbs die Untersuchungen auch auf andere Gaspaare ausgedehnt, und zwar auf Gemische von H_2—CO_2, H_2—N_2, N_2—CO_2, H_2—A und He—A und das gleiche Verhalten gefunden.

Als prozentuelle Trennung wird die Summe der prozentuellen Änderungen auf der kalten und warmen Seite angegeben. Da in den vorher besprochenen Arbeiten das wirksame Volumen der Katharometerzelle viel kleiner ist als das Volumen des zweiten Gefäßes, ist auch die durch die th. D. bewirkte Konzentrationsänderung entsprechend größer. Die Gesamttrennung setzt sich also zusammen aus der Summe der Trennungen auf der kalten und warmen Seite ($\triangle \lambda = \Delta\lambda + \Delta\bar{\lambda}$). Da aber in der Praxis aus Zweckmäßigkeitsgründen nur auf einer Seite (der auf annähernd Zimmertemperatur befindlichen) — die entweder die kalte oder die warme sein kann — die Konzentration nach erfolgter th. D. gemessen wird, so muß die Trennung auf der anderen Seite mittels des Verhältnisses der Volumina berechnet werden. Dabei entsteht ein unvermeidlicher Fehler, weil ein nicht unbeträchtliches Zwischenvolumen zwischen der warmen und kalten Seite sich bei der Berechnung schwer berücksichtigen läßt.

Wie die Theorie verlangt, soll die prozentuelle Trennung dem $\log T_2/T_1$ proportional sein:

$$\triangle \lambda = \frac{\log T_2/T_1}{k_t}$$

Auch diese Bedingung wurde von Ibbs bei allen untersuchten Gasgemischen sehr gut erfüllt gefunden. Jedoch fanden Ibbs und Wakeman später in (VI) bei genauerer Untersuchung von Gemischen, die CO_2 enthalten, eine sprunghafte Änderung der Neigung der Geraden im $\triangle\lambda$— $\log T_2/T_1$-Diagramm, die bei der Temperatur von etwa 145° C ein-

tritt und welche sie mit einer Änderung der Viskosität von Kohlensäure in Zusammenhang bringen, die von ihnen ebenfalls bei dieser Temperatur untersucht worden ist [Teil II von (VI)].

Die Ausdehnung der Untersuchungen auf tiefe Temperaturen liefert erst dann prinzipiell neue Resultate, wenn man zu Temperaturen unter — 80° C übergeht. Bei H_2—CO_2 z. B. fanden die Autoren bei Abkühlung bis nahezu an den Verflüssigungspunkt der Kohlensäure wiederum den linearen Zusammenhang zwischen $\log T_2/T_1$ und prozentueller Trennung. Genau so verhielten sich auch Gemische von H_2—N_2O und H_2—C_2H_4. Beim Übergang zu Temperaturen unter — 80° C, welche mit Hilfe eines mit flüssiger Luft gekühlten Pentanbades erreicht wurden, zeigte sich ein etwas abweichendes Verhalten, indem der lineare Zusammenhang zwischen $\triangle\lambda$ und $\log T_2/T_1$ nicht mehr erfüllt ist; die Neigung wird mit abnehmender Temperatur kleiner. Gemische von Wasserstoff und Argon und Wasserstoff und Sauerstoff zeigten dasselbe Verhalten bei tiefen Temperaturen. Um festzustellen, ob für dieses Verhalten der Wasserstoff verantwortlich zu machen ist, wurden auch Gemische von Stickstoff—Argon untersucht, bei welchen aber eine besonders starke Krümmung der Kurve beobachtet wurde.

In der gleichen Arbeit wurde auch die Frage untersucht, ob die th. D. eine Abhängigkeit vom Gesamtdruck zeigt. Diese experimentelle Prüfung war um so notwendiger, als sowohl mit der Erwärmung als auch mit der Abkühlung eine Veränderung des Gasdruckes in der gesamten Apparatur verbunden war, die nicht beobachtet werden konnte, da ja die Wärmeleitung in Gasen vom Druck in den vorkommenden Druckintervallen unabhängig ist, worin im allgemeinen ein Vorteil dieser Leitfähigkeitsmethode besteht. Die Druckvariation wurde vorgenommen bei Gemischen von Wasserstoff—Kohlenmonoxyd und Wasserstoff—Stickstoff, wobei keinerlei Abweichungen von dem Verhalten des Effektes bei Atmosphärendruck nachgewiesen werden konnten.

In Arbeit (V) gelangten Mischungen von Edelgasen zur Untersuchung, und zwar He—Ne, He—Ar, Ne—Ar, aber auch H_2—Ne und He—N_2 bis zu — 190° C. Auch hier wurde eine Tendenz für einen Abfall von k_t bei niedrigen Temperaturen gefunden.

3. Eine interferometrische Methode zur Bestimmung der thermischen Entmischung.

a) Der Interferentialrefraktor. Der Zweck der vorliegenden Arbeit über thermische Diffusion in Gasgemischen war, den Effekt nach einer anders-

artigen Methode zu untersuchen, die gleichzeitig gewisse Nachteile der älteren, oben besprochenen Arbeiten vermeiden sollte. Es erschien vorteilhaft, den Effekt kontinuierlich zu beobachten, um über den zeitlichen Verlauf eine genauere Angabe machen zu können; ferner sollte der Vorgang der th. D. selbst sich immer bei demselben Druck abspielen, bei dem das ursprüngliche Gemisch hergestellt worden war; weiter sollte es mit der angewandten Methode prinzipiell möglich sein, Gasgemische von extremem Mischungsverhältnis zu untersuchen, da gerade für dieses Gebiet die Chapmansche Theorie die genauesten Aussagen zu machen gestattet. Auch sollte die Möglichkeit bestehen, an einer und derselben Apparatur mit demselben Gasgemisch bei hohen und bei tiefen Temperaturen zu arbeiten.

Da es sich darum handelte, durch th. D. verursachte sehr kleine Konzentrationsänderungen zu messen, war es naheliegend, eine interferometrische Methode zu benutzen, da diese eine große Meßgenauigkeit zu liefern imstande ist. Es schiene am einfachsten, die th. D. in einer Apparatur gesondert vor sich gehen zu lassen und dann eine interferometrische Analyse der Gasgemische von der kalten und warmen Seite in langen Gaskammern vorzunehmen. Da aber der Diffusionsvorgang zuerst einmal kontinuierlich beobachtet werden sollte und um mit Sicherheit das Ende der Entmischung feststellen zu können, wurde die eine Kammer des Diffusionsapparates direkt in den Strahlengang des Interferometers gebracht.

Der Interferentialrefraktor nach Jamin stellt bekanntlich ein vorzügliches Hilfsmittel zur Messung von kleinen Unterschieden des Brechungsindex dar (Fig. 1). Auf einer Marmorplatte von 110×47 cm^2, die auf einem schweren Eichentisch ruht, steht auf Stellschrauben eine optische Bank von 1 m Länge. Diese trägt auf Reitern: die zwei Plattenhalter mit den Glasplatten P_1 und P_2 ($3 \times 3 \times 7$ cm^3), die sich in einer Entfernung von etwa 80 cm voneinander befinden, den Jaminschen Kompensator K, ein Blendensystem B und die Gaskammern G_1 und G_2. Kollimatorrohr R und Fernrohr F sind direkt an der Marmorplatte befestigt; jedes ist auf seinem Stativ dreh- und neigbar.

Als Lichtquelle für weißes Licht dient eine 16 Watt-Autolampe L im Gehäuse, deren Licht mittels einer Linse auf den Spalt des Kollimatorrohrs geworfen wird. Die ganze Aufstellung befand sich in einem mit Watte und Asbest gut ausgekleideten Kasten von 35 cm Höhe, aus dem nur das Kollimatorrohr, das Fernrohr und die Diffusionskammer G_3 (s. weiter unten) herausragten. Die Diffusionsröhren G_1 und G_2 waren durch einen dicken Tuchvorhang von dem mit der Hand zu betätigenden Kompensator besonders geschützt.

Nur der eine Plattenhalter war mit einer Feinverstellung versehen, die es gestattete, die Platte P_2 in der Horizontalebene zu drehen und gegen die Vertikalebene zu neigen. Das Glasparallelepiped P_1 war hingegen mit dem dazugehörigen Kollimatorrohr in einer unveränderlichen Lage aufgestellt.

Der Kompensator K enthält auf einer gemeinsamen Achse zwei gleich dicke vollkommen parallele Platten von $1 \times 1{,}5 \times 4$ cm², welche gegeneinander um einen kleinen Winkel verdrehbar waren und in dieser festzuhaltenden Winkelstellung um die gemeinsame Achse gleichzeitig gedreht werden konnten. Die Drehung des Kompensators geschah durch eine Mikrometerschraube. Die Ablesung der Verschiebung erfolgte nach Posejpal[1]) mit Hilfe eines auf der Achse befindlichen Spiegels Sp, in welchem mit einem Fernrohr das Bild einer in der Entfernung von etwa 1,30 m befindlichen beleuchteten Millimeterskale betrachtet wurde. Die Gaskammern bestanden aus zwei Glasrohren von 20,9 cm Länge vom inneren Durchmesser 0,8 cm, deren Achsen sich in einem Abstand von 2 cm befanden. Den Abschluß der Gaskammern bildete auf beiden Seiten eine für beide Kammern gemeinsame sehr gut planparallele Glasplatte, die luftdicht mit Pizein an den Glasrohren aufgekittet war.

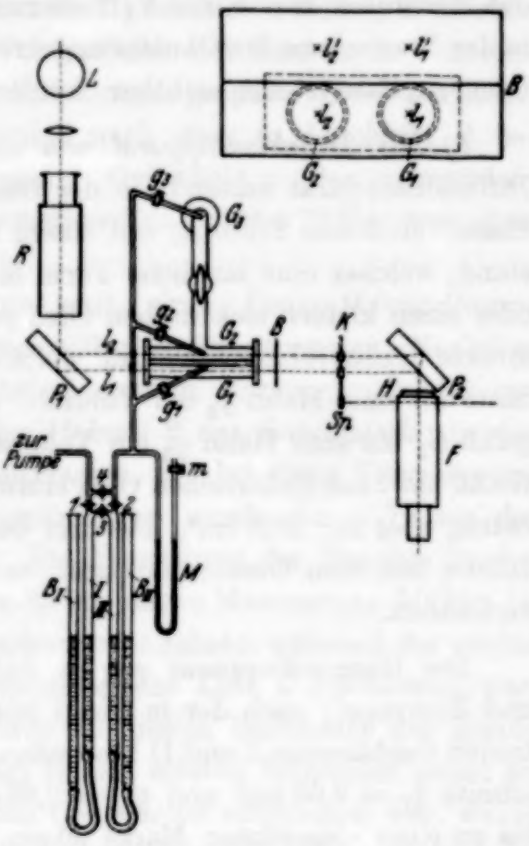


Fig. 1.

Da die Messungen sich unter Umständen über mehrere Stunden erstrecken konnten, mußte eine von Bewegungen im ganzen Interferometersystem selbst unabhängige Nullmarke geschaffen werden. Dazu wurde ein Teil der Strahlen so geführt, daß sie oberhalb der Kammern und des Kompensators vorübergingen. Diese beiden Strahlen l_1' und l_2' erzeugten ein besonderes Interferenzstreifensystem, welches durch Einschalten einer Hilfsplatte H vor den Spalt des Fernrohres seitlich eng neben das Meß-

[1]) V. Posejpal, Ann. d. Phys. **49**, 419, 1916.

streifensystem geworfen wurde (Fig. 1). Dieses Streifensystem diente als Nullmarke an Stelle eines Fadenkreuzes im Okular des Fernrohres. Durch die Doppelblende B konnte nach Belieben das eine oder andere Lichtstrahlenbündel (l_1, l_2 oder l_1', l_2') abgeblendet werden. Der Spalt vor dem Objektiv des Fernrohrs diente zur Verbesserung des Interferenzstreifenbildes; ein in der Brennebene des Okulars angebrachter Spalt ließ nur die beiden Interferenzstreifensysteme sichtbar werden und schaltete falsches Licht aus.

b) Der Diffusionsapparat und die Gasmischbürette. Der eigentliche Diffusionsapparat bestand aus der Gaskammer G_2, die seitlich durch einen Hahn von 5 mm Bohrung mit einem zweiten Glasgefäß G_3 in Verbindung stand, welches eine längliche Form hatte und bequem in ein Dewargefäß oder einen kleinen elektrischen Ofen paßte. Alle drei Gaskammern hatten direkte Hahnverbindungen zur weiteren Apparatur. Die Gaskammer G_2 hatte bis zum Hahn g_2 ein Volumen von 14,5 cm³, das Heiz- bzw. Kühlgefäß G_3 bis zum Hahn g_3 ein Volumen von 41,8 cm³; das in das Dewar-Gefäß bzw. den elektrischen Ofen eintauchende Volumen des Glasgefäßes G_3 betrug aber nur 28,8 cm³. Die drei Gaskammern waren jede einzeln durch Hähne mit dem Gasmischapparat und einer Leitung zur Vakuumpumpe verbunden.

Der Gasmischapparat war in Anlehnung an einen von Valentiner und Zimmer[1]) nach der in Fig. 1 wiedergegebenen Art konstruiert. Die beiden Gasbüretten I und II bestanden aus Glasröhren von mittlerem Querschnitt $q_I = 2{,}68$ cm² und $q_{II} = 2{,}85$ cm²; die Länge der Röhren betrug bis zu einer eingeritzten Marke 50 cm. Beide Röhren waren durch starke Vakuumschläuche mit zwei 1 m langen Barometerröhren B_I und B_{II} verbunden. Die Gasbüretten und Barometerröhren waren mit sehr reinem Quecksilber gefüllt. Durch Heben und Senken der Barometerröhren konnte in den Büretten jedes beliebige Gasvolumen bei beliebigen Drucken hergestellt werden. Den Einlaß für die Gase bildeten die Hähne 1 und 2, durch den Hahn 3 standen die Gasbüretten miteinander in Verbindung.

Nach Herstellung der Einzelvolumina wurden die Hähne 1 und 2 geschlossen und Hahn 3 geöffnet und sodann durch Heben des Barometerrohres B_I das ganze Volumen aus I nach II hinübergedrückt. Nachdem der Verbindungshahn geschlossen wurde, konnte durch Heben und Senken des Barometerrohres II eine rasche Durchmischung der beiden Gase erzielt werden.

---

[1]) S. Valentiner u. O. Zimmer, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1301, 1913.

c) Die Herstellung der Gase und Gasgemische. Die zur Messung gelangenden Gase Wasserstoff und Kohlensäure wurden in Kippschen Apparaten aus Zink und Schwefelsäure bzw. Marmor und Salzsäure entwickelt. Jedes der Gase durchströmte langsam eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure und eine mit wasserfreiem $CaCl_2$ beschickte Röhre, in welcher es von Wasserdampf befreit wurde. Vor Einfüllen der Gase in die Büretten wurde dreimal gegen die evakuierten Zuleitungen gespült. Über den Reinheitsgrad der Gase beschaffte man sich nach einer in Abschnitt e) beschriebenen interferometrischen Messung Gewißheit. Der verwendete Stickstoff wurde einer Bombe entnommen und da er etwa 99%ig war, ohne Reinigung in die Bürette eingelassen.

Die gesamte Apparatur konnte mit einer Cenko-Hyvac-Pumpe (rotierende Ölpumpe) auf $^1/_{100}$ mm Quecksilber evakuiert werden. Nachdem die Gaskammern vollkommen evakuiert worden waren, wurde bei geschlossenem Hahn 4 nach Öffnen des Hahnes 2 das Gasgemisch aus der Bürette II in die drei Gaskammern eingelassen. Die bei dieser Vergrößerung des Volumens auftretende Druckverminderung wurde durch Heben des Barometerrohres *B* II ausgeglichen. Die Einstellung des Druckes in den Gaskammern geschah mit Hilfe eines 80 cm langen Manometers *M* (Fig. 1), von welchem ein Schenkel zu den Gaskammern führte, während der zweite durch einen Hahn *m* gegen die atmosphärische Luft abgeschlossen war. Vor Einlassen des Gasgemisches wurde an diesem Barometer der gerade herrschende Luftdruck (73—74 cm Hg) bis auf zehntel Millimeter genau an einem Maßstab abgelesen. Sobald das Gasgemisch eingelassen war, wurde das Barometerrohr *B* II mit Hilfe einer Feinstellschraube in eine solche Lage gebracht, daß die Schenkel im Manometer *M* gleich hoch standen. Dieser gleich hohe Stand der Quecksilberniveaus war durch eine feine Strichmarke festgelegt, die mit einer Lupe genau beobachtet werden konnte. Nun wurde der Hahn *m* geschlossen. Auf diese Weise hatte man sich von Veränderungen des Luftdruckes selbst während einer längeren Meßdauer unabhängig gemacht. Da man aber einen Teil der Gasmenge in G_3 erwärmte bzw. abkühlte, womit ebenfalls Druckvariationen verbunden waren, konnte man auf die gleiche Weise Kompensation auf den Anfangsdruck vornehmen bzw. den Anfangsdruck konstant erhalten.

d) Die Kühl- und Heizvorrichtung. Die beiden Gaskammern G_1 und G_2 befanden sich innerhalb des bereits erwähnten Schutzkastens, während G_3 sich außerhalb befand und von einem Dewar-Gefäß oder von einem elektrischen Ofen umhüllt werden konnte. Als Kühlmittel dienten Kohlensäureschnee in Toluol (Temperatur — 80° C) und flüssige Luft (— 185° C). Der

elektrische Ofen bestand aus einem mit einem Cekasheizdraht umwickelten Porzellanrohr, das durch mehrfache Asbestlagen thermisch geschützt war. Die Heizung erfolgte durch Wechselstrom bis zu 1 Amp. Stromstärke, die mit einem Vorschaltwiderstand reguliert und an einem Amperemeter abgelesen wurde. Die Messung der Temperatur geschah im Innern des Ofens mit einem verkürzten Quecksilberthermometer (Meßbereich 100 bis 200° C), das in halbe Grade geteilt war. Es wurden Messungen bei 120 und 170° ausgeführt; es gelang, die Temperatur während einer längeren Zeit durch Variieren des Vorschaltwiderstandes bis auf einen halben Grad konstant zu halten. Das Diffusionsgefäß befand sich auf Zimmertemperatur, die an einem in Zehntel Grade geteilten Quecksilber-Thermometer im Innern des Kastens abgelesen wurde.

e) Meßmethodik. Bei der Jaminschen Interferometeranordnung erhält man bei Beleuchtung mit monochromatischem Licht ein System von hellen und dunklen Streifen. Wird in dem Weg des einen Strahles eine Änderung des Brechungsindex vorgenommen, so beobachtet man eine Wanderung der Streifen. Der Wanderung um eine Streifenbreite in homogenem Licht entspricht eine Änderung im optischen Wege um eine Wellenlänge λ. Ist l die Rohrlänge, z die Anzahl der vorbeigewanderten Streifen, n_1 der Brechungsindex vor, n_2 derjenige nach der beobachteten Wanderung, so ist

$$\Delta n = n_2 - n_1 = \frac{z \cdot \lambda}{l}. \qquad (1)$$

Man kann also durch Abzählen der vorbeigewanderten Streifen die durch irgendeine Veränderung des optischen Weges entstandene Veränderung des Brechungsexponenten bestimmen. Da nun bei länger dauernder Beobachtung ein stetiges Wandern der Streifen schlecht beobachtbar ist, weil es leicht zu einer Vertauschung der in monochromatischem Licht gleich aussehenden Streifen kommen kann, so benutzt man weißes Licht und stellt auf einen der farbigen oder auf den achromatischen Streifen des Interferenzstreifensystems ein. Diese Einstellung erfolgte aber nicht auf ein Fadenkreuz, sondern auf den entsprechenden Streifen des als Nullmarke dienenden zweiten Interferenzstreifensystems.

Bei der Ablesung der Kompensatordrehungen mit Spiegel und Skale wurde mit Na—D-Licht eine Eichung der Skale in Wellenlängen vorgenommen. Zur Berechnung von z ist die gesamte Verschiebung s auf der Skale mit einer Eichkonstanten k zu multiplizieren, $z = s \cdot k$; die Rohrlänge betrug $l = 20{,}90$ cm. Damit sind alle auf der rechten Seite der Gleichung (1) stehenden Größen bekannt und die Änderung des Brechungs-

index $\Delta n = n_2 - n_1$ gegeben. Wie man aus der Formel (1) ersieht, ist die Empfindlichkeit steigerungsfähig, indem man die Rohrlänge vergrößert, was praktisch ohne weiteres bis zum Mehrfachen der benutzten Länge möglich erscheint. Da aber die Kammer kein zu großes Volumen haben sollte, um die Diffusionsdauer nicht allzu lang werden zu lassen, wurde diese relativ kurze Kammer von 20,9 cm benutzt.

Bei der vorliegenden Untersuchung handelt es sich nun darum, aus der beobachteten Veränderung des Brechungsindex eine genaue Berechnung der Konzentrationsänderung in einem Gasgemisch vornehmen zu können. Zu diesem Zwecke bedient man sich der Biot-Aragoschen Formel, nach welcher die brechende Kraft $n - 1 = \beta$ eines Gasgemisches gleich der Summe der partiellen brechenden Kräfte ist:

$$\beta_3 = \beta_1 \frac{p_1}{100} + \beta_2 \frac{p_2}{100}, \tag{2}$$

wobei

$$p_1 + p_2 = 100,$$

und β_1 und β_2 die brechenden Kräfte der reinen Gase sind. Die Gültigkeit dieser Formel bei der Anwendung auf Gasgemische ist wegen der kleinen Werte von β genügend gerechtfertigt.

Wie man aus (2) ersieht, läßt sich bei Kenntnis der prozentuellen Zusammensetzung (p_1 und p_2) des Gasgemisches und der Brechungsexponenten der Komponenten β_3 und damit auch der Brechungsindex des Gasgemisches berechnen. Selbstverständlich wurden alle vorkommenden Brechungsindizes von Normalbedingungen auf die entsprechenden Drucke und Temperaturen der Gase bzw. Gasgemische reduziert.

Bei den verwendeten Gasen Wasserstoff, Kohlensäure und Stickstoff, über deren Gewinnung schon oben berichtet wurde, haben wir uns durch folgende Versuche über den Reinheitsgrad Aufklärung verschafft. Es wurden die Interferometerkammern G_1 und G_2 mit einem der Gase gefüllt, dann das Vergleichsrohr geschlossen und eine kleine Druckänderung mit Hilfe des Barometerrohres bewirkt. Die entsprechende Streifenverschiebung wurde mit dem Kompensator gemessen und mit Hilfe von Formel (1) die Änderung des Brechungsindex berechnet. Unter Annahme der bekannten Tabellenwerte für die Brechungsindizes konnte andererseits die zu erwartende Änderung des Brechungsindex bei Druckvariation (diese wurde mit dem Kathetometer gemessen) berechnet werden, und ein Vergleich dieses Wertes mit dem experimentell bestimmten konnte über den Reinheitsgrad

der hergestellten Gase Auskunft geben. Die Abweichungen von den Tabellenwerten waren nur geringfügig, so daß mit den nachstehenden Zahlen gerechnet wurde: $\beta_{H_2} = 140$ H. E., $\beta_{CO_2} = 450$ H. E., $\beta_{N_2} = 298$ H. E.[1]).

Bei den Versuchen über thermische Diffusion wurde in ähnlicher Weise wie bei der eben besprochenen Prüfung des Reinheitsgrades der Gase vorgegangen, indem zuerst die Gaskammern mit einem Gasgemisch bekannter Zusammensetzung gefüllt wurden; darauf wurde die Vergleichskammer G_1 geschlossen. Nunmehr ließ man den Vorgang der th. D. vor sich gehen (s. weiter unten), wobei sich der Brechungsindex in der Kammer G_2 veränderte. Diese Änderung des Brechungsindex Δn konnte mit Hilfe des Jaminschen Kompensators kompensiert und nach Formel (1a) berechnet werden. Damit war der Brechungsindex n' des Gemisches nach der th. D. bekannt ($n' = n \pm \Delta n$) und damit auch die brechende Kraft β'.

Unter sinngemäßer Anwendung des Ausdruckes (2) erhält man:

$$\beta' = \beta_1 \frac{p_1'}{100} + \beta_2 \frac{p_2'}{100}. \tag{2a}$$

aus dem das neue Konzentrationsverhältnis berechnet werden kann:

$$\left.\begin{aligned} p_1' &= \frac{100\,(\beta' - \beta_2)}{\beta_1 - \beta_2} \\ p_2' &= \frac{100\,(\beta' - \beta_1)}{\beta_2 - \beta_1} \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Die Differenzen $p_1 - p_1' = p_2' - p_2 = \Delta\lambda$ sind die prozentuellen Entmischungen im Beobachtungsrohr G_2. Die gesamte Änderung setzt sich aber definitionsgemäß zusammen aus den Änderungen auf der warmen und auf der kalten Seite. Infolgedessen muß die Entmischung im Diffusionsgefäß G_3 aus dem Verhältnis der Volumina G_2 zu G_3 berechnet werden. Da sich ein Teil des Gefäßes G_3 aber auch auf annähernd Zimmertemperatur befand, wurde zur Berechnung des Verhältnisses dieses Zwischenvolumen von 13 ccm von G_3 abgezogen und zu G_2 zugezählt. Das Verhältnis der Volumina war daher etwa $V_1/V_2 = 27{,}5/28{,}8 = 0{,}96 \sim 1$, daher die Entmischung in G_3 gleich der in G_2 experimentell bestimmten: $\Delta\lambda = \Delta\bar{\lambda}$ und die gesamte prozentische Entmischung

$$\triangle\lambda = \Delta\lambda + \Delta\bar{\lambda} = 2\,\Delta\lambda.$$

f) Gang der Messung. Zuerst wurde in der oben beschriebenen Weise ein Gasgemisch in der Bürette II hergestellt und in die Kammern G_1, G_2 und G_3 eingelassen und auf den gerade herrschenden Atmosphärendruck

[1]) H. E. = Haber-Einheiten; $n = 1{,}000140 = 140$ H. E.

mit Hilfe des Manometers M gebracht. Das Gemisch befand sich zwecks genügender Durchmischung etwa 12 Stunden in der Bürette II; von der vollständigen Durchmischung konnte man sich aber noch überzeugen, da nach Schließung des Hahnes g_1 eine Wanderung des Streifensystems nicht mehr eintreten durfte. Nach Einstellen des achromatischen Streifens auf das Nullsystem wurden die Hähne g_2 und g_3 geschlossen; der Verbindungshahn zwischen G_2 und G_3 war immer geöffnet. Das Dewar-Gefäß mit dem Kühlmittel wurde untergeschoben oder der elektrische Ofen angeheizt. Sobald die gewünschte Meßtemperatur erreicht war, was beim Heizen nach etwa einer halben Stunde eintrat, wurde durch Öffnen von g_2 der Druckausgleich möglichst rasch mit Hilfe des Barometerrohres B II auf den Anfangsdruck vorgenommen. Dieser Druckausgleich war noch mehrmals notwendig und wurde etwa drei- bis viermal bei konstanter Temperatur in Abständen von je zehn Minuten bewirkt. Die gleichzeitig vor sich gehende thermische Diffusion machte sich in einer Wanderung des beweglichen Systems bemerkbar, deren Größe nach Kompensation mit dem Jaminschen Kompensator an der Skale abgelesen wurde. Die Kompensationen wurden auch immer etwa von 10 zu 10 Min vorgenommen. Den charakteristischen Gang der Messung zeigt Fig. 2, welche erkennen läßt, daß die den Konzentrationsänderungen proportionalen Skalenwerte s zu einer Sättigung gehen, welche bei tiefen Temperaturen relativ langsamer erreicht wird, nach einstündiger Beobachtungsdauer aber praktisch in allen Fällen als beendet betrachtet werden konnte.

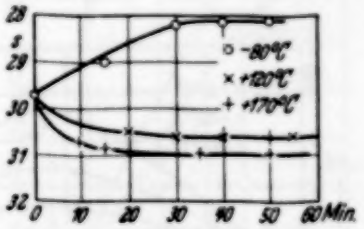


Fig. 2.

Nach Beendigung einer Messung bei einer bestimmten Temperaturdifferenz wurde das Kühlmittel entfernt bzw. die Heizung unterbrochen, der Hahn g_2 geöffnet und die notwendige Druckkompensation bewirkt. Nach längerer Zeit war die durch die th. D. bewirkte Entmischung wieder durch gewöhnliche Diffusion rückgängig gemacht worden und das Streifensystem befand sich in der alten Lage. War dieser Zustand erreicht, so konnte mit demselben Gasgemisch ein zweiter Versuch bei einer anderen Temperaturdifferenz vorgenommen werden. Die zur Untersuchung gelangenden Gemische H_2—CO_2 und H_2—N_2 wurden durchwegs bei den Temperaturdifferenzen $+20$—80^0, $+20+120^0$, $+20+170^0$ C untersucht; einige H_2—N_2-Gemische auch bei $+20$—190^0 C. In einigen Fällen, besonders bei den H_2—N_2-Gemischen, wurden die Messungen bei den Temperaturen 120 und 170^0 C direkt nacheinander ausgeführt, ohne eine Abkühlung ab-

zuwarten. Eine eingehende Diskussion der Fehlerquellen lehrte, daß die Werte für die Entmischungen mit Fehlern von 1 bis 3% behaftet sind.

An dieser Stelle sei noch erwähnt, daß unter den gleichen Umständen auch Untersuchungen an den reinen Gasen unternommen wurden, um festzustellen, ob die Abkühlung bzw. Erwärmung eines Teiles der Apparatur und eventuell mit ihr verbundene Veränderungen an den Gaskammern G_1 und G_2 eine Streifenwanderung verursachen, welche einen Effekt vortäuschen würden. Diese Blindversuche hatten ein negatives Ergebnis.

4. Ergebnisse der eigenen Messungen.

a) Wasserstoff-Kohlensäuregemische. Die Resultate sind in Fig. 3 zusammengestellt, welche den Zusammenhang zwischen dem Prozentgehalt und der prozentuellen thermischen Entmischung für die zur Anwendung gelangten drei Temperaturdifferenzen zeigen. Es ist aus ihnen ersichtlich, daß das Maximum der Entmischung dann eintritt, wenn beide Gase in etwa gleichen Mengen im Gemisch vorhanden sind. Auffallend ist die

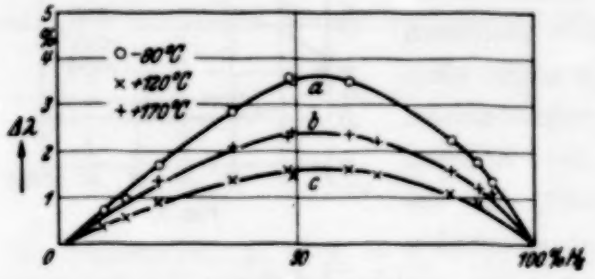


Fig. 3. H_2—CO_2.

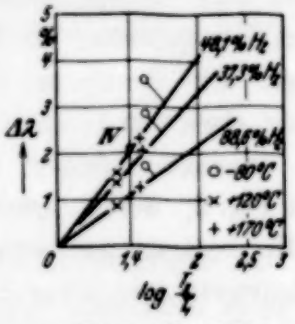


Fig. 4. H_2—CO_2.

Unsymmetrie der Kurven; während nämlich der Anstieg bei zunehmenden Prozenten Wasserstoff fast linear ist bis in die Nähe des Maximums, geht der Abfall erst langsam, dann aber im letzten Teil der Kurve sehr schnell vor sich. Dieses Resultat ist in qualitativer Beziehung in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus III. In Fig. 4 ist der Zusammenhang zwischen den Entmischungen $\triangle \lambda$ und dem log T_2/T_1 für einige der untersuchten Gemische dargestellt.

Die Chapmansche Theorie verlangt, wie schon oben erwähnt, einen linearen Zusammenhang zwischen diesen Größen, solange k_t konstant ist. Die Betrachtung der Fig. 5 zeigt uns, daß sich nur diejenigen zwei Punkte mit einer durch den Ursprung gehenden Geraden verbinden lassen, welche bei hohen Temperaturen (120 und 170°) gewonnen wurden, während der bei — 80° gewonnene Punkt immer etwas oberhalb der Geraden liegt.

Dieser Ausdruck für eine stärkere Entmischung bei tiefen Temperaturen für Wasserstoff-Kohlensäuregemische ist auch schon ersichtlich bei Vergleich der Kürven *a* und *b* in Fig. 3, wo in beiden Fällen T_2/T_1 annähernd gleich ist 1,5.

b) Wasserstoff-Stickstoffgemische. In Fig. 5 erfolgt die Darstellung des Zusammenhanges zwischen ursprünglicher Konzentration und thermischer Entmischung bei den gleichen Temperaturintervallen, und in Fig. 6 die Darstellung zweier Meßreihen im $\triangle\lambda - \log T_2/T_1$-Diagramm. Diese zeigen, daß die drei Meßpunkte für -80^0, $+120^0$ und $+170^0$ und der Nullpunkt sich relativ gut durch eine Gerade verbinden lassen, so daß also in einem Temperaturintervall von $+170$ bis -80^0 k_t als konstant betrachtet werden kann; die bei der Temperatur der flüssigen Luft (etwa -185^0) beobachteten Meßpunkte liegen etwas unterhalb der Geraden, was mit den Ergebnissen aus (IV) übereinstimmt. Der Gesamtverlauf der Kurven in Fig. 5 erscheint symmetrischer als bei den Wasserstoff-Kohlensäuregemischen. Auf-

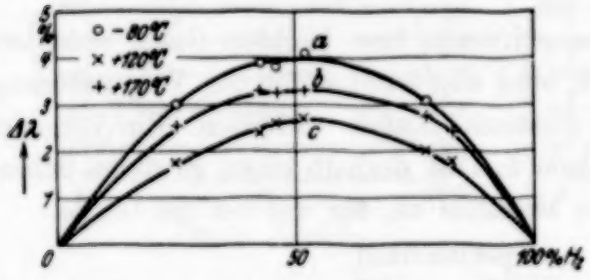


Fig. 5. H_2-N_2.

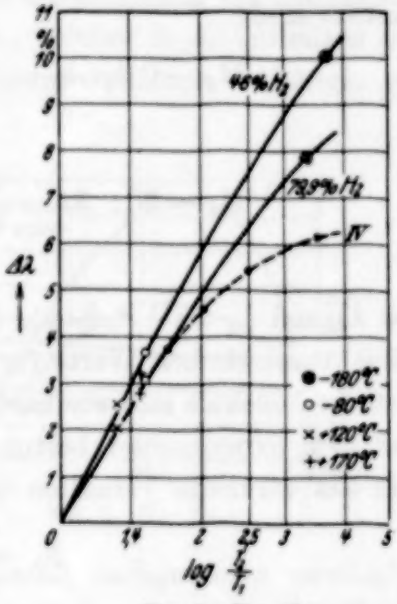


Fig. 6. H_2-N_2.

fallend ist, daß entgegengesetzt zu den Aussagen der Chapmanschen Theorie die Entmischungen der gleichen Wasserstoffkonzentrationen bei den Kohlensäuregemischen kleiner sind als bei den Stickstoffgemischen, obzwar das Massenverhältnis im ersten Fall $44 : 2 = 22$, im letzteren Fall $28 : 2 = 14$ beträgt. Ibbs hat in (II) und (III) diese Erscheinung gleichfalls beobachtet.

c) Diskussion der Versuchsergebnisse. Auch bei Berücksichtigung der Fehlergrenzen erfahren die Resultate keine wesentlichen Änderungen. Bei den in Fig. 6 dargestellten Kurven läßt sich keinesfalls das abweichende Verhalten der H_2—CO_2-Gemische bei -80^0 als Streuung innerhalb der Fehlergrenzen erklären; bei den Streuungen in Fig. 4 hingegen ist das der Fall.

Wie schon oben (1c) gesagt, liefert die Chapmansche Theorie einen Ausdruck für die Neigung der Kurven, welche den Zusammenhang zwischen den prozentischen Entmischungen und dem Logarithmus des Temperaturverhältnisses geben:

$$k_t = \frac{\mathrm{d}\,\lambda_2}{\mathrm{d}\,(\log T)},$$

wo λ_2 den Bruchteil des leichteren Gases in der Mischung bedeutet. Die numerischen Werte für k_t lassen sich also aus der Neigung der Kurven bzw. Geraden feststellen. Unter Benutzung der Chapmanschen Formel für $k_t = D_{12}/D_t$ erhält man unter Einsetzung der entsprechenden Werte für Wasserstoff, Kohlensäure und Stickstoff die bereits erwähnten Ausdrücke, in welche für die Konstanten a_1—a_5 die entsprechenden Zahlenwerte eingesetzt sind:

$$\mathrm{H_2 - CO_2}: \; k_t = \frac{5}{2} \cdot \frac{0{,}216\,\lambda_1 + 0{,}139\,\lambda_2}{1{,}275 + 1{,}409\,\frac{\lambda_1}{\lambda_2} + 0{,}232\,\frac{\lambda_2}{\lambda_1}} \tag{4a}$$

$$\mathrm{H_2 - N_2}: \; k_t = \frac{5}{2} \cdot \frac{0{,}220\,\lambda_1 + 0{,}195\,\lambda_2}{1{,}784 + 1{,}430\,\frac{\lambda_1}{\lambda_2} + 0{,}438\,\frac{\lambda_2}{\lambda_1}}, \tag{4b}$$

wo λ_1 und λ_2 die Bruchteile des schweren bzw. leichten Gases bedeuten; diese theoretischen Werte für k_t sind abgeleitet unter der Voraussetzung, daß die Moleküle sich wie harte elastische Kugeln verhalten. Ein Vergleich mit dem experimentell bestimmten k_t läßt deshalb einen gewissen Schluß auf das wirkliche Verhalten der Moleküle zu, für welches die Größe

$$R_t = \frac{k_t \text{ experimentell}}{k_t \text{ theoretisch}}$$

ein Maß sein kann.

In den Tabellen 1a und 1b sind nun die k_T- und R_T-Werte zusammengestellt worden.

Tabelle 1a. $\mathrm{H_2 - CO_2}$.

λ_1/λ_2	k_t experimentell	k_t theoretisch	R_t
9,2	0,016	0,037	0,43
6,15	0,023	0,051	0,45
3,8	0,035	0,082	0,43
1,68	0,052	0,124	0,40
1,08	0,055	0,144	0,39
1,06	0,055	0,146	0,38 (0,42 nach VI)
0,64	0,062	0,170	0,37
0,49	0,054	0,165	0,33
0,20	0,038	0,143	0,30
0,12	0,033	0,114	0,30

Tabelle 1b. H_2-N_2.

λ_1/λ_2	k_t experimentell	k_t theoretisch	R_t
2,93	0,077	0,089	0,87
1,34	0,084	0,130	0,65
1,18	0,088	0,140	0,63
0,91	0,090	0,144	0,62
0,28	0,073	0,134	0,55 (0,51 nach VI)
0,19	0,065	0,113	0,58

Wie nicht anders zu erwarten und auch schon von Ibbs beobachtet, werden die experimentellen Werte für k_t durchwegs kleiner gefunden als die theoretischen. Eine Betrachtung der R_t-Werte zeigt, daß eine Abhängigkeit dieser Größe von der Zusammensetzung des Gemisches vorhanden ist. Wahrscheinlich hängt dies zusammen mit der Änderung des Diffusionskoeffizienten D_{12} der gewöhnlichen Diffusion, welcher in k_t enthalten ist. Daß der Diffusionskoeffizient vom Mischungsverhältnis abhängt, ist

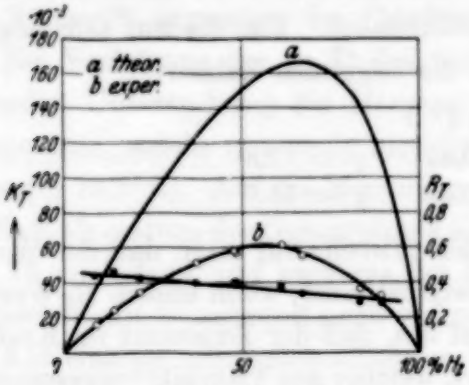


Fig. 7. H_2-CO_2.

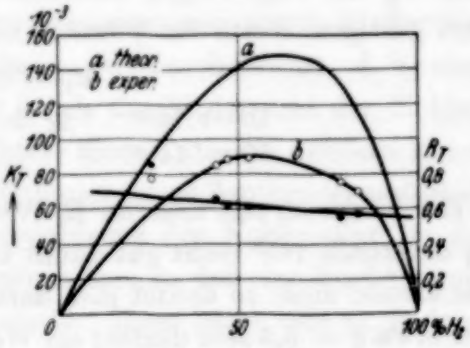


Fig. 8. H_2-N_2.

theoretisch zu erwarten und auch experimentell nachgewiesen worden[1]). Das vorliegende experimentelle Material ist freilich zu gering, um weitere Schlüsse ziehen zu dürfen. Nach Jackmann soll in Stickstoff-Wasserstoffgemischen der Diffusionskoeffizient mit steigender Wasserstoffkonzentration zunehmen, während nach Deutsch in Kohlensäure-Wasserstoffgemischen eine Abnahme erfolgen soll (zitiert nach den Tabellen von Landolt-Börnstein, II. Ergänzungsband, S. 202); aus den obigen Messungen ginge aber in beiden Fällen das gleiche Verhalten hervor.

In den Fig. 7 und 8 ist eine graphische Darstellung gegeben, aus welcher das Verhalten der Größen k_t-theor. und k_t-exp. und R_t in Abhängigkeit von der H_2-Konzentration ersichtlich ist. Man erkennt hieraus, daß die Chapmanschen Formeln (4a) und (4b) für k_t den beobachteten Verlauf

[1]) A. Lonius, Ann. d. Phys. **29**, 664, 1909.

richtig wiedergeben; die viel kleineren experimentell gefundenen Werte geben ein Bild von dem Abweichen wirklicher Moleküle von dem zugrundegelegten Modell starrer elastischer Kugeln. Ein Vergleich mit den Fig. 3 und 5, wo an Stelle von k_t die ihm proportionalen Entmischungen eingetragen sind, zeigt natürlich vollständige Übereinstimmung. Die Werte von R_t nehmen linear mit steigender Wasserstoffkonzentration ab.

In bezug auf das zwischen den Molekülen wirkende Kraftgesetz läßt sich nur soviel sagen, daß die Moleküle weicher sind als harte elastische Kugeln und der Exponent im Kraftgesetz jedenfalls größer ist als 5, da ja für diesen Fall der Effekt der th. D. verschwinden würde. Ibbs und Wakeman (VI) haben zwar für CO_2—H_2-Gemische die Berechnung des Exponenten q im Kraftgesetz vorgenommen, indem sie eine Chapmansche Formel benutzen, welche aber nur für den Fall $\frac{m_1}{m_2} = \infty$ und $\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \infty$ gelten soll (m_1, m_2: Molekulargewichte des schweren bzw. leichten Gases; σ_1 und σ_2 die zugehörigen Moleküldurchmesser). Für die nur sehr angenähert gültigen Werte für q finden sie die folgenden Zahlen:

	H_2—CO_2 (VI)	
Unter 145°	$R_t = 0{,}42$	$q = 7{,}8$
Über 145°	$0{,}57$	$q = 11{,}0$

Ein Vergleich mit unseren R_t-Werten (Tabelle 3a) zeigt, daß der Wert für q unterhalb 145° recht gut damit übereinstimmt; wenn unsere R_t-Werte etwas kleiner sind, so deutet dies darauf hin, daß der Exponent im Kraftgesetz etwa $q = 6{,}5$ sein dürfte; ein Wert, welcher aus Viskositätsmessungen von Ibbs und Wakeman (VI, Teil II) und von Trautz und Kurz[1]) ebenfalls berechnet wurde. Eine genauere Angabe erscheint für die hier vorliegenden Ergebnisse beim heutigen Stand der Theorie und des Experimentes verfrüht. Die vorliegende Untersuchung hat aber gezeigt, daß die Anwendung der interferometrischen Methode, welche sich zweifelsohne zu äußerster Genauigkeit ausgestalten läßt, einen gangbaren Weg liefern wird, um die Untersuchungen der th. D. auf solche Gasgemische auszudehnen, für welche die Theorie von Chapman genaue Aussagen zuläßt.

Doch hat auch unter den vorliegenden Verhältnissen ein Vergleich der Meßresultate untereinander und mit den älteren Messungen seinen Wert, da zumindest in qualitativer Hinsicht Aussagen über die Konstitution der Gase in Gemischen bei verschiedenen Temperaturen möglich sind. Der Unterschied, welchen Ibbs und Wakeman für k_t unter- und oberhalb

[1]) M. Trautz u. F. Kurz, Ann. d. Phys. **9**, 983, 1931.

der Temperatur 144° C finden, wird von ihnen als eine sprunghafte Änderung in der Struktur der CO_2-Molekel gedeutet, welche selbstverständlich eine Änderung des molekularen Kraftfeldes zur Folge haben muß. Die spezielle Vorstellung ist die, daß das weichere Molekül eine symmetrische, gestreckte Struktur hat, in welcher die drei Atomkerne sich in einer Linie befinden, während bei höheren Temperaturen der Übergang zu einem gewinkelten Molekülmodell stattfindet. Die eigenen Messungen sind zu wenig umfangreich, um in der Frage der Umwandlung des CO_2-Moleküls bei 144° eine Aussage für und wider zu gestatten. Zweifellos ist die Annahme der Stangenquadrupolform für das Molekül von Kohlensäure bei normalen und tiefen Temperaturen wohl begründet, wie zuerst Marck[1]) aus Röntgenstrahlenuntersuchungen der festen Kohlensäure, Eucken[2]) aus der spezifischen Wärme und Stark und Blüh[3]) aus der Adsorptionswärme der Kohlensäure geschlossen haben. Auch die zuerst aus der Messung der Dielektrizitätskonstanten geschlossene Dipolstruktur ist durch Messungen von Stuart[4]) zugunsten des Quadrupolmodells aufgegeben worden.

Bei Verfolgung der th. D. bei tiefen Temperaturen wurde in der vorliegenden Untersuchung die Messung bei — 80° durchgeführt, d. h. einer Temperatur, welche um wenig niedriger ist als der Siedepunkt der Kohlensäure (— 78,5° C). Auf die Messungen hatte diese Tatsache insofern keinen Einfluß, als erstens der Gesamtdruck sich immer einige Zentimeter unterhalb von 76 cm befand und zweitens der Partialdruck der Kohlensäure in den Gemischen mit Wasserstoff noch viel geringer war, so daß eine Verflüssigung der Kohlensäure unmöglich eintreten konnte. Diese hätte sich auch durch eine weitaus stärkere Druckabnahme kenntlich machen müssen, was nicht der Fall war. Für die stärkere thermische Entmischung muß daher nach einer anderen Ursache gesucht werden. Ibbs hat seine Untersuchungen (IV) an CO_2-Gemischen bei tiefen Temperaturen nur bis zu — 76° C ausgedehnt und findet bis dahin Linearität im $\triangle\lambda$ — log T_2/T_1-Diagramm. Er betont besonders, daß in der Nähe des Verflüssigungspunktes keine Änderung in den Molekularkräften eintritt, wie man eigentlich erwarten müßte. Zieht man das in dieser Arbeit gefundene Resultat mit in Betracht, so muß man sagen, daß ziemlich sprunghaft in der Nähe des Verflüssigungspunktes eine Änderung im Verhalten der Kohlensäuremoleküle eintreten müßte, ähnlich wie dies von Ibbs und Wakeman bei + 144° C gefunden worden ist. Als Ursache für diese Änderung kann man erstens annehmen, daß die größere

[1]) H. Marck, ZS. f. Elektrochem. **31**, 523, 1925. — [2]) A. Eucken, ZS. f. Phys. **37**, 714, 1926. — [3]) N. Stark u. O. Blüh, Phys. ZS. **28**, 502, 1927. [4]) H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **47**, 457, 1928.

thermische Entmischung bzw. das größere k_t mit einer Vergrößerung des Exponenten q im Kraftgesetz, also mit einem Härterwerden des CO_2-Moleküls zusammenhängt. Diese Erklärung erscheint aber deshalb unbefriedigend, weil hier wiederum die Annahme eines Überganges von der Quadrupolform in die Dipolform notwendig erscheinen würde und dies in Widerspruch stände mit der Beobachtung, daß auch in der festen Kohlensäure die Quadrupolform vorhanden ist. Eine zweite Erklärungsmöglichkeit liegt darin, daß man eine Zusammenballung der Kohlensäuremoleküle beim Verflüssigungspunkt annimmt. Auf der kalten Seite würde, wegen der geringeren Diffusionsgeschwindigkeit der Kohlensäuremolekülschwärme in der Richtung nach der warmen Seite hin, eine Anreicherung von CO_2 erfolgen, welche einer größeren Entmischung entspricht; eigentlich darf man aber die so zustande gekommene Entmischung nicht mehr ausschließlich als Entmischung durch th. D. bezeichnen. Die zweite Erklärung entspricht jedenfalls besser den Vorstellungen, welche man sich von den Zuständen in Gasen in der Nähe des Verflüssigungspunktes macht, wo ja allgemein eine Polymerisation der Moleküle einzutreten pflegt.

Bei Stickstoff-Wasserstoffgemischen ist eine besondere Anomalie bei extrem tiefen Temperaturen, wie schon oben erwähnt, nicht in demselben Ausmaße gefunden worden, wie frühere Autoren (IV) beobachtet haben. Das Verhalten dieser Gemische erscheint bis etwa 5° oberhalb des Verflüssigungspunktes des Stickstoffs (— 195,8° C) als ziemlich normal. Die kleinere thermische Entmischung, welche in dieser Gegend von Ibbs (IV) beobachtet wurde, versucht er in der Weise zu deuten, daß er auf eine rein formale Erklärung durch ein „Weicherwerden" der Moleküle verzichtet. Diese Annahme wäre beim zweiatomigen N_2-Quadrupol auch viel weniger angebracht als beim dreiatomigen CO_2-Molekül, wo stärkere Verschiebungsmöglichkeiten der Atome im Molekülverband bestehen und z. B. die Annahme von einer temporären Dipolgestalt, die durch gegenseitige Polarisation (Debye) oder durch eine „Stoßaktivierung"[1]) hervorgerufen sein könnte, nicht von der Hand zu weisen ist. Die Erklärung von Ibbs geht vielmehr mit Recht dahin, das Molekülmodell in der Weise zu erweitern, daß er auch die Anziehungskräfte neben den Abstoßungskräften in Betracht zieht. Die Theorie der th. D. hat nur die Abstoßungskräfte berücksichtigt, und nach Chapman würde die Kompliziertheit der Theorie durch die Einführung von Anziehungskräften noch bedeutend wachsen. Die Abnahme der Werte von k_t bei tiefen Temperaturen soll aber qualitativ in der Weise

[1]) W. G. Palmer, Proc. Roy. Soc. London (A) **115**, 227, 1927.

gedeutet werden, daß bei geringeren Temperaturen die Moleküle während eines Zusammenstoßes weniger tief in ihre gegenseitigen Kraftfelder eindringen; bekanntlich wirken aber in größerer Distanz die van der Waalsschen Attraktionskräfte stärker als die Abstoßungskräfte. Mit dieser Erklärung läßt sich selbstverständlich auch das quantitativ etwas verschiedene Ergebnis der eigenen Messungen genau so gut in Übereinstimmung bringen. Hierzu sei noch ergänzend bemerkt, daß nach den wellenmechanischen Vorstellungen zwar für zweiatomige Moleküle, wie Stickstoff und auch Wasserstoff, die mit der Quadrupolvorstellung erklärte Anziehung wegen der ganz anders gedachten Ladungsverteilung nur sehr angenähert gültig sein kann, weil die nach dem wellenmechanischen Modell berechneten Quadrupolmomente wesentlich kleiner sind als die sich aus der van der Waalsschen Attraktion ergebenden. Die von der Ladungsverteilung im Molekül herrührenden Wirkungen können nur einen kleinen Teil der van der Waalsschen Attraktion erklären; hier kämen aber noch die Wechselwirkungskräfte von London in Betracht.

Der Unterschied zwischen den zweiatomigen, ziemlich starren Stickstoffmolekülen (aus Viskositätsmessungen ergibt sich $q = 9{,}3$) und dem leichter polarisierbaren, „weicheren" Kohlensäuremolekül ($q = 5{,}2$) dürfte auch die Erklärung liefern für die bei der th. D. gefundene Erscheinung, daß die maximale thermische Entmischung bei CO_2—H_2-Gemischen kleiner gefunden wird als bei den Stickstoffgemischen, obwohl das Massenverhältnis $CO_2 : H_2 = 22$ und $N_2 : H_2 = 14$ der Theorie entsprechend das Gegenteil erwarten läßt. Die geringere Entmischung bei CO_2-Gemischen ist aber wohl auch auf größere van der Waalssche Kräfte zurückführbar.

Bisher ist für das spezielle Verhalten der Gemische immer nur das schwerere Gas verantwortlich gemacht worden. Da aber die th. D. wesentlich abhängig ist von den Zusammenstößen der ungleichartigen Moleküle miteinander, so muß in unserem Falle auch der beiden Gemischen gemeinsamen leichteren Komponente, dem Wasserstoff, Aufmerksamkeit geschenkt werden. Das H_2-Molekül ist relativ sehr hart ($q = 12$) und wird elektrostatisch aufgefaßt als Quadrupol, dessen Moment aber nach der wellenmechanischen Auffassung sehr klein ist.

Dennison hat aber gezeigt, daß das Wasserstoffgas nicht aus Molekülen einer Art zusammengesetzt ist, sondern vielmehr aus zwei Modifikationen besteht, dem Ortho- und Parawasserstoff, die normalerweise im Verhältnis 3 : 1 vorkommen. Ihr Unterschied besteht darin, daß bei der Ortho-Verbindung die Spinvektoren der H-Kerne parallel, im Para-Modell antiparallel zueinander stehen. Bonhoeffer und Harteck (l. c.) haben

gezeigt, daß durch Adsorption an Tierkohle bei tiefen Temperaturen eine Umwandlung der Modifikationen ineinander möglich ist. Der direkte Nachweis, daß eine Veränderung des Wasserstoffgases nach der Behandlung durch Adsorption eingetreten ist, wurde durch Messung der Wärmeleitfähigkeit des Gases vorgenommen. Es ergab sich, daß die Wärmeleitfähigkeit des p-H_2 größer ist als die des o-H_2.

Im Falle eines Gemisches mit Wasserstoff hat man nach dem Gesagten zwar streng genommen ein Gemisch von drei Molekülarten vor sich; solange eine Umwandlung der Modifikationen aber nicht eintritt, würde sich an dem Vorgang der th. D. nicht viel ändern. Nach den bisherigen Erfahrungen ist bei reinem Wasserstoff ohne Gegenwart eines Adsorbens eine Umwandlung der o-Form in die p-Form des Moleküls bei tiefen Temperaturen nicht beobachtet worden. Es erschiene aber nicht ausgeschlossen, daß in einem Gasgemisch bei tiefen Temperaturen durch die Zusammenstöße der o-Moleküle mit Molekülen eines gewissen anderen Gases eine Umwandlung in die p-Form stattfindet. Eine solche Umwandlung würde eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit hervorrufen und könnte so bei der Messung der th. D., welche sich der Leitfähigkeitsmethode bedient, unter Umständen zu Verfälschungen der Resultate führen.

Die Molekularkräfte, welche bei beiden Modifikationen auftreten, werden, wie schon der Unterschied in der Wärmeleitfähigkeit zeigt, verschieden sein. Es wäre daher zu erwarten, daß selbst im reinen Wasserstoffgas eine thermische Entmischung eintreten müßte, welche sich in einer Verschiebung des Gleichgewichtszustandes äußern würde; die Beobachtung dieser Verschiebung wäre freilich nur mit Hilfe der Wärmeleitungsmethode möglich. Ein Experiment dieser Art wäre eine ganz spezielle Anwendung der von Chapman entwickelten Theorie der th. D. für Gase von gleichem Molekulargewicht, welche sich nur durch ihre Kraftfelder unterscheiden. Die Ausführung eines solchen Experimentes wäre aber nur bei einer sehr weitgehenden Verfeinerung der Meßmethode möglich, da nur mit einer äußerst geringen Entmischung zu rechnen ist.

Zusammenfassung.

Die durch die thermische Diffusion in Gasgemischen verursachte Entmischung wird aus der Veränderung der Brechungsexponenten interferometrisch an Gemischen von Wasserstoff—Kohlensäure und Wasserstoff—Stickstoff bei Temperaturen zwischen -80^0 (-185^0) und $+170^0$ C untersucht. Die erhaltenen Resultate werden zu der von Chapman entwickelten Theorie in Beziehung gebracht und mit den bisher vorliegenden

experimentellen Ergebnissen verglichen. Es ergibt sich eine Bestätigung der Chapmanschen theoretischen Überlegungen in allen wesentlichen Punkten und eine gute Übereinstimmung mit den älteren Arbeiten. Eine Diskussion der Resultate zeigt, daß die Molekule sich mit Kräften abstoßen, welche einer Potenz q entsprechen, die kleiner ist als unendlich und größer als 5; gleichzeitig aber auch, daß bei der th. D. zwischen den Molekülen wirkende Anziehungskräfte eine Rolle spielen.

Die Untersuchung hat gelehrt, daß die hier angewendete interferometrische Methode sich gut für die Verfolgung des Vorgangs der th. D. eignet und daß bei weiterer Verfeinerung und Ausdehnung auf andere Gaspaare sich exaktere Aussagen über die zwischen den Molekülen wirkenden Kräfte werden machen lassen.

Die Behandlung des vorliegenden Themas geht auf eine Anregung von Herrn Prof. Dr. R. Fürth zurück, dem wir für die Förderung der Arbeit bestens zu danken haben.

Prag, am 18. Mai 1934.

Zur Umwandlung der Ammoniumsalze: Der Einfluß des NH_4-Radikals auf das Anion.

Von **J. Fock** in Berlin.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juni 1934.)

Messungen an Na_2SO_4 und K_2SO_4 ergeben keinen dem NH_4 analogen Umwandlungseffekt. Daraus ist zu schließen, daß der an einer SO_4-Bande des $(NH_4)_2SO_4$ beobachtete Effekt einer Kopplung mit dem NH_4-Radikal zuzuschreiben ist. Es wird eine bisher unbekannte SO_4-Bande bei 10 μ gefunden.

Die Umwandlung der Ammoniumsalze in der Gegend von -30^0 C macht sich, wie G. Hettner und F. Simon[1]) fanden, auch an den Kernschwingungsbanden des NH_4-Radikals bemerkbar und ist seitdem an diesen Banden mehrfach[2])[3]) untersucht worden. Bei Messungen von R. Pohlman[3]) am Ammoniumsulfat ergab sich nun die überraschende Tatsache, daß hier der Effekt nicht nur an den Banden der NH_4-Gruppe, sondern auch an der 9 μ-Eigenschwingung des SO_4-Radikals auftritt. Pohlman nimmt an, daß es sich entweder um eine Kopplung zwischen beiden Atomgruppen handelt oder, daß bei SO_4 oder vielleicht bei allen Gruppen vom Typus XY_4 ein ähnlicher Effekt vorhanden ist wie beim NH_4. Die Beantwortung dieser Frage ist der Zweck der vorliegenden Arbeit.

Es wurden Untersuchungen an K_2SO_4 und Na_2SO_4 im Gebiet zwischen 2 und 17 μ bei Zimmertemperatur und bei -80^0 C ausgeführt.

Die Apparatur war die gleiche wie bei Pohlman (l. c.). Dagegen war zur Herstellung der zu untersuchenden dünnen Schichten das Pohlmansche Sublimationsgefäß nicht verwendbar. Mit diesem ließ sich durch elektrische Heizung der Glaswand nur eine Maximaltemperatur von etwa 320^0 C erreichen. Trotz eines äußerst geringen Druckes (etwa 10^{-5} mm Hg) und trotz einer mehrstündigen Sublimationsdauer bildete sich auf der mit Eis gekühlten Trägerplatte (CaF_2 und NaCl) nicht der geringste Niederschlag des Sulfats. Auch ein Erhitzen der Substanz über der Bunsenflamme bei Atmosphärendruck ergab keine Sublimation. Es wurde daher folgendes Sublimationsgefäß gebaut, um zu höheren Temperaturen zu gelangen.

---

[1]) G. Hettner u. F. Simon, ZS. f. phys. Chem. (B) **1**, 293, 1928. — [2]) L. Wilberg, ZS. f. Phys. **64**, 304, 1930. — [3]) R. Pohlman, ebenda **79**, 394, 1932.

Aus Fig. 1 ersieht man, daß das Glasrohr mit drei Öffnungen versehen war. Die eine Öffnung führte zur Pumpe. In die zweite seitliche Öffnung wurde eine starke Kupferstange *Kg* mit einem Kupferrahmen *R* eingeführt. Der Rahmen trug die Trägerplatte, auf der sich das zu untersuchende Salz niederschlug. Zur Hälfte wurde die Trägerplatte bei der Schichtherstellung mit einer Kupferscheibe *Ks* bedeckt, so daß nur die andere Hälfte der Trägerplatte mit der Schicht bedeckt wurde. Hierdurch ließ sich durch Kommutieren eine Messung mit Schicht und ohne Schicht ermöglichen. An die Kupferstange wurde eine mit Eis gekühlte Kupferplatte *Kp* angesetzt. Die dritte, untere Öffnung wurde durch einen Schliff

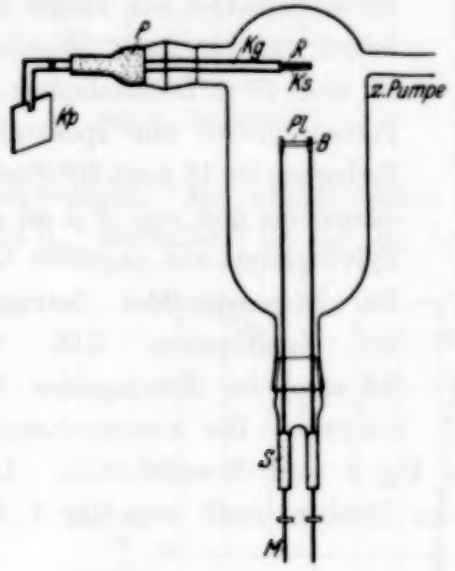


Fig. 1.
Sublimationsgefäß zur Herstellung dünner Schichten.
R Kupferrahmen.
Ks Kupferscheibe.
Kg Kupferstange.
Kp Kupferplatte.
B Kupferbacken.
M stromzuführende Messingstäbe.
P Verschluß durch Picein.
S Verschluß durch Siegellack.
Pl Platinschiffchen.

verschlossen, der in zwei Glasröhren auslief. In diese wurden zwei stromzuführende dünne Messingstäbe gebracht, die am oberen Ende mit zwei Kupferbacken *B* versehen waren. Letztere dienten zur Befestigung eines kleinen Platinschiffchens mit den Dimensionen von $25 \times 5 \times 0{,}1$ mm³, das zur Aufnahme des Sulfats bestimmt war. Die Substanz schlug sich als eine homogene, sehr feinkörnige Schicht auf der Versuchsplatte nieder, wie sich im Mikroskop feststellen ließ. Das Absorptionsvermögen einer Schicht blieb mehrere Tage lang völlig unverändert. Um in nicht zu langen Zeiten brauchbare Schichten herzustellen, mußten die Salze zum Schmelzen und Sieden gebracht werden. Es wurden beim K_2SO_4 Stromstärken von 15 bis 17, beim Na_2SO_4 12 bis 14 Amp. benutzt. Die Sublimationszeiten betrugen je nach der Schichtdicke 15 bis 30 Minuten bei Na_2SO_4 und 3 bis 10 Minuten bei K_2SO_4. Sublimiert wurde bei verschiedenen Drucken zwischen Atmosphärendruck und etwa 10^{-5} mm, was aber keine

Verschiedenheit der Schichten hervorrief. Der einzige Vorteil der bei äußerst geringem Druck erfolgten Sublimation bestand also nur in der Herabsetzung der Sublimationsdauer. Das Natriumsulfat wurde vorher bei Atmosphärendruck über dem Bunsenbrenner erhitzt, damit das Kristallwasser verdampfte.

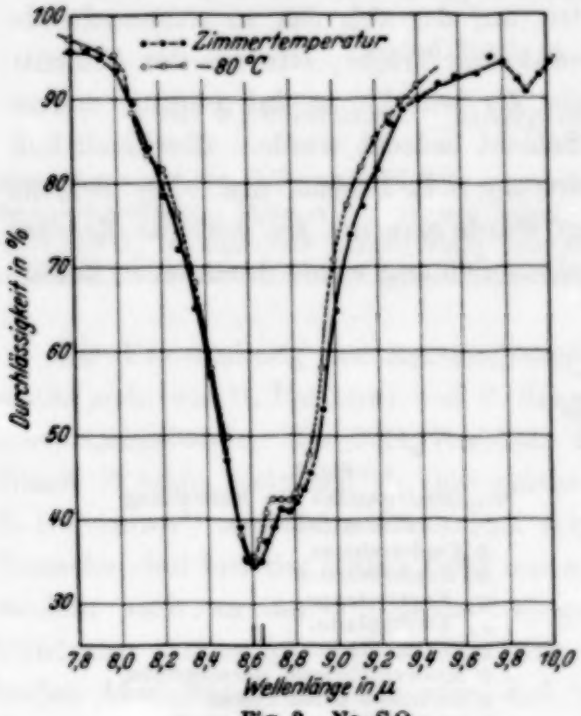


Fig. 2. Na_2SO_4.

Bei der Messung wurden im Gebiet zwischen 2 und 10 μ Flußspatplatten als Träger der Schichten benutzt, zwischen 10 und 17 μ Steinsalzplatten. Ferner diente zur spektralen Zerlegung bis 16 μ ein 60°-Steinsalzprisma und von 15 μ an ein Sylvinprisma von ungefähr 55°. Im Steinsalzgebiet betrugen die Spaltbreiten 0,05 bis 0,5 mm, im Sylvingebiet bis 0,4 mm. Die entsprechenden spektralen Spaltbreiten sind aus den Fig. 2 und 3 ersichtlich. Die Meßpunkte lagen so dicht, daß auf das Spaltintervall ungefähr 1 bis $2^1/_2$ Punkte fielen.

Die Messungen verliefen in der von Pohlman und Wilberg angegebenen Weise.

Ergebnisse. In den Fig. 2 bis 7 sind die Ergebnisse der Absorptionsmessungen in der Gegend der 9- und der 16 μ-Banden bei Zimmertemperatur und bei — 80°C aufgetragen. Sie stimmen im wesentlichen mit den Reflexionsmessungen von Schaefer und Schubert[1]) überein. Die 9 μ-Banden (Fig. 2 und 5) zeigen aber eine feinere Struktur. Es ist das gesamte Spektralgebiet von 2 bis 17,4 μ gemessen worden, die nicht aufgetragenen Gebiete zeigen eine Durchlässigkeit von 95 bis 100%. Aus den Fig. 2 bis 7 ersieht man die große Ähnlichkeit der Absorptionsbanden beider Salze. Die minimale Einwirkung des Kations auf die Eigenschwingung läßt sich aus der geringen Verschiebung der drei Absorptionsmaxima des einen Salzes gegen die des anderen ersehen. Die Eigenschwingungen des Kalium-

[1]) Cl. Schaefer und M. Schubert, Ann. d. Phys. **50**, 283, 1916.

sulfats sind gegen die des Natriumsulfats um 0,1 bis 0,18 μ in Richtung wachsender Wellenlänge verschoben. Die 9 μ-Banden lassen sich als eine Doppelbande auflösen, deren langwellige Maxima schwächer sind als die

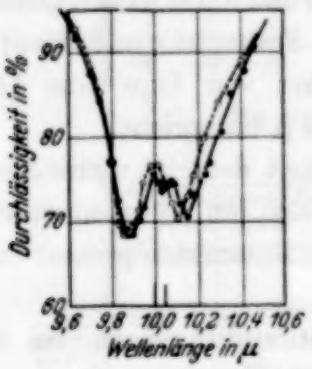


Fig. 3. Na_2SO_4.

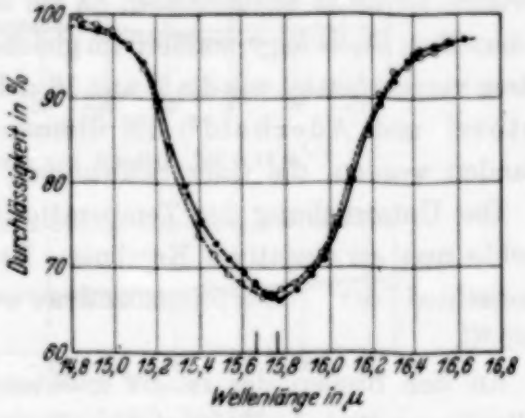


Fig. 4. Na_2SO_4.

kurzwelligen. Bei beiden Salzen ist der Abstand der gleiche, und zwar 0,16 μ. Auffallend ist die bei beiden Salzen auftretende Eigenfrequenz

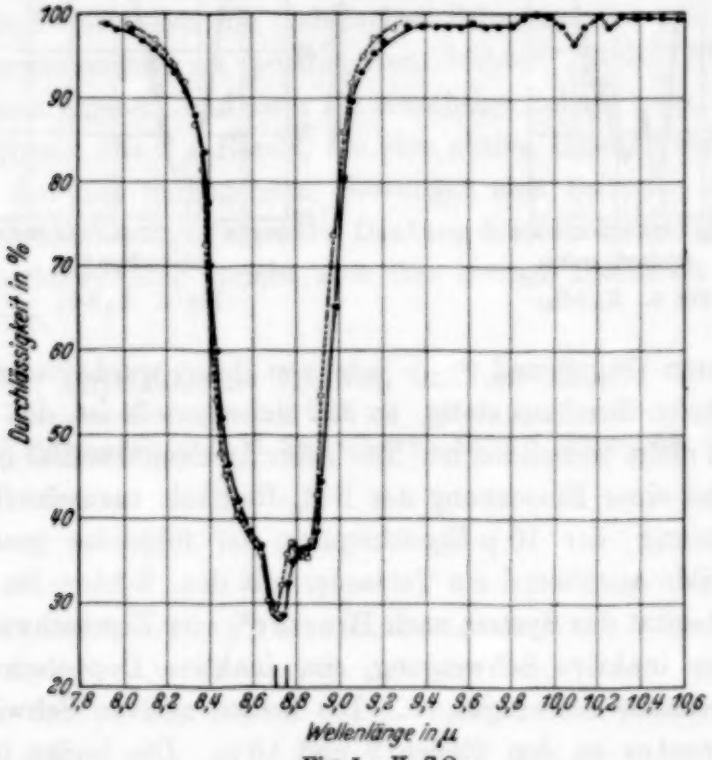


Fig. 5. K_2SO_4.

bei 10 μ, die bisher nicht bekannt war. Bei den allein vorliegenden Reflexionsmessungen von Schaefer und Schubert (l. c.) wurde sie ihrer

geringen Intensität wegen nicht gefunden. Fig. 3 und 6 zeigen die 10 μ-Bande unter Verwendung sehr viel dickerer Schichten als zur Messung der übrigen Spektra benutzt wurden. Daß die 10 μ-Bande von einer Verunreinigung herrührt, ist nicht anzunehmen, da sie bei den beiden Salzen nicht genau an derselben Stelle liegt, sondern im gleichen Sinne und um etwa den gleichen Betrag verschoben ist wie die 9- und 16 μ-Banden. Ferner ist von Schaefer, Matossi und Aderhold[1]) im Raman-Spektrum von Gips eine Linie gefunden worden, die einer Schwingung bei 9,92 μ entspricht.

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Eigenschwingung brachte nun ein negatives Ergebnis. Es zeigte sich ein kaum merklicher Unterschied der Absorptionsbanden zwischen Zimmertemperatur und — 80 °C.

An den Stellen der relativ größten Absorptionsdifferenzen, bei drei Wellenlängen für jedes Salz, wurden Isochromatenmessungen vorgenommen.

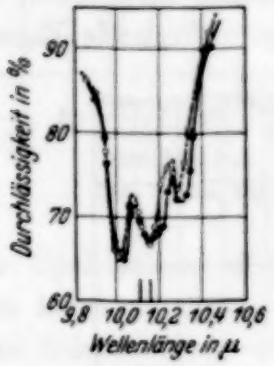


Fig. 6. K_2SO_4.

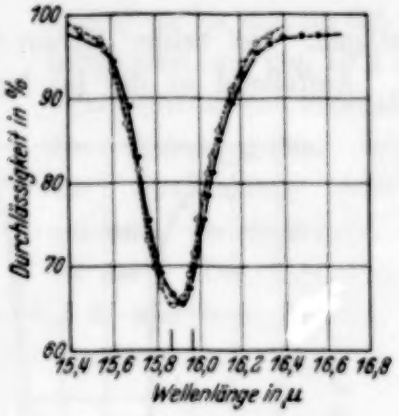


Fig. 7. K_2SO_4.

Die Isochromaten (Fig. 8 und 9) — jede von ihnen wurde mehrmals gemessen — verliefen durchaus stetig, so daß sichergestellt ist, daß der Umlagerungseffekt nicht vorhanden ist. Der beim Ammoniumsulfat gefundene Effekt muß also einer Einwirkung des NH_4-Radikals zuzuschreiben sein.

Zur Erklärung der 10 μ-Eigenfrequenz sei folgendes gesagt: das SO_4-Radikal bilde annähernd ein Tetraeder mit dem S-Atom im Schwerpunkt. Dann besitzt das System nach Brester[2]) vier Eigenschwingungen, und zwar: eine inaktive Schwingung, eine inaktive Doppelschwingung, zwei aktive dreifache Schwingungen. Die beiden aktiven Schwingungen liegen nach Brester an den Stellen 9 und 16 μ. Die beiden inaktiven Schwingungen sind bekanntlich im Ultrarot nicht festzustellen. Diese

[1]) Cl. Schaefer, Fr. Matossi und H. Aderhold, ZS. f. Phys. **65**, 289, 1930. — [2]) C. J. Brester, ebeuda **24**, 324, 1924.

inaktiven Schwingungen werden aber aktiv, wenn die Symmetrie durch kleine Deformationen des Tetraeders erniedrigt wird. Eine Deformation

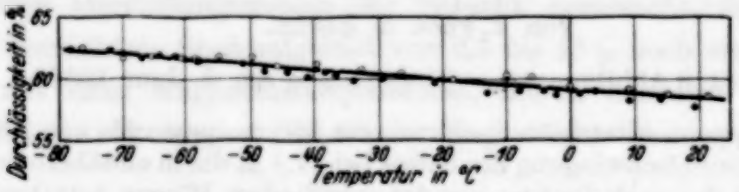


Fig. 8. Isochromate von Na_2SO_4 bei 9,14 μ.

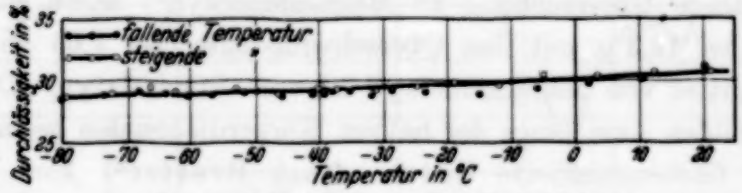


Fig. 9. Isochromte von K_2SO_4 bei 8,84 μ.

für rhombische zweiachsige Kristalle, wie sie Natriumsulfat und Kaliumsulfat darstellen, ist zu erwarten. Es können also mehr als zwei aktive Schwingungen auftreten. Da die Sulfate zweiachsige Kristalle sind, werden durch die Deformation die mehrfachen Schwingungen getrennt.

Untersuchungen im polarisierten Lichte[1]) haben Aufspaltung der 9 μ-Maxima ergeben, und zwar für einachsige Sulfate zwei, für zweiachsige drei Maxima. Die 9 μ-Bande, die eine aktive Eigenschwingung ist, zeigt nun bei den hier vorliegenden Messungen eine Dublett-, die 10 μ-Bande eine Triplettauflösung. Gegen die Deutung der 10 μ-Bande als zweite aktive dreifache Schwingung spricht aber ihre geringe Intensität gegenüber der 16 μ-Bande.

Berlin, Physikalisches Institut, im Juni 1934.

---

[1]) Cl. Schaefer und M. Schubert, Ann. d. Phys. **50**, 283, 1916.

Das ultrarote Spektrum von Magnesiumoxyd.

Von **J. Fock** in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juni 1934.)

Untersuchungen im ultraroten Spektrum des Magnesiumoxyds von 2,8 bis 200 μ ergeben eine Grundschwingung des Salzes bei 17,3 μ, die in annähernder Übereinstimmung mit der nach Debye aus der spezifischen Wärme berechneten steht.

Eine frühere Untersuchung an Magnesiumoxyd[1]) ergab eine Eigenschwingung bei 14,2 μ mit den Oberschwingungen bei 7,65 und 3,85 μ. Das Kristallgitter von Magnesiumoxyd ist vom Steinsalztyp. Die beiden Ionenarten bilden zwei längs der halben Körperdiagonalen gegeneinander verschobene flächenzentrierte Gitter. Nach Brester[2]) kann nur *eine* Gitterschwingung auftreten. S. Tolksdorff (l. c.) findet die Oberschwingungen 2ν und 3ν. Da im Kristallgitter von MgO ein Atom völlig symmetrisch von anderen Atomen umgeben ist, so muß die Oktave der Grundschwingung ausfallen. Ihr Auftreten versucht Schaefer[3]) durch eine unsymmetrische Elektronenanordnung zu erklären. Für die Deutung der Oberschwingungen schien es nun interessant festzustellen, ob und wie sich das Intensitätsverhältnis der Oberschwingungen zur Grundschwingung mit der Temperatur ändert. Aus diesem Grunde wurde die Absorption einer Magnesiumoxydschicht im gleichen Spektralintervall gemessen wie bei S. Tolksdorff. Benutzt wurde die nämliche Apparatur wie von R. Pohlman[4]).

Die Magnesiumoxydschicht wurde hergestellt durch Verbrennen von Magnesiumband über der Bunsenflamme. Der entstandene Magnesiumoxyddampf wurde von der Versuchsplatte aufgefangen. Es ließen sich auf diese Weise äußerst feinkörnige, homogene Schichten herstellen.

Ergebnisse. Das Resultat der Messungen zeigt Fig. 1. Die Schichten waren schätzungsweise einige μ dick. Der Wellenlängenmaßstab ist logarithmisch gewählt. Die Messungen von S. Tolksdorff ließen sich nicht bestätigen, sondern das Salz zeigt ein wesentlich anderes Spektrum. Dort wurde die Grundschwingung bei 14,2 μ gefunden, während hier die Bande ein stark ausgeprägtes Durchlässigkeitsminimum bei 17,3 μ hat. Die Oberschwingungen sind *nicht* vorhanden, obgleich verschiedene Messungen bei Zimmertemperatur und — 80° C mit sehr dicken Schichten, bis etwa

---

[1]) S. Tolksdorff, ZS. f. phys. Chem. **132**, 161, 1928. — [2]) C. J. Brester, ZS. f. Phys. **24**, 324, 1924. — [3]) Cl. Schaefer und F. Matossi, Das ultrarote Spektrum, S. 310. — [4]) R. Pohlman, ZS. f. Phys. **79**, 394, 1932.

0,2 mm stark, ausgeführt wurden, die stets ein negatives Ergebnis lieferten. Um etwaige Absorptionsänderungen des Magnesiumoxyds, durch verschiedenartige Herstellungsweisen der Schicht verursacht, festzustellen, wurde das betrachtete Spektralgebiet von 2,8 bis 15 μ noch einmal durchgemessen mit einer Magnesiumoxydschicht, die in derselben Weise wie von S. Tolksdorff hergestellt war. Sie stäubte fein pulverisiertes

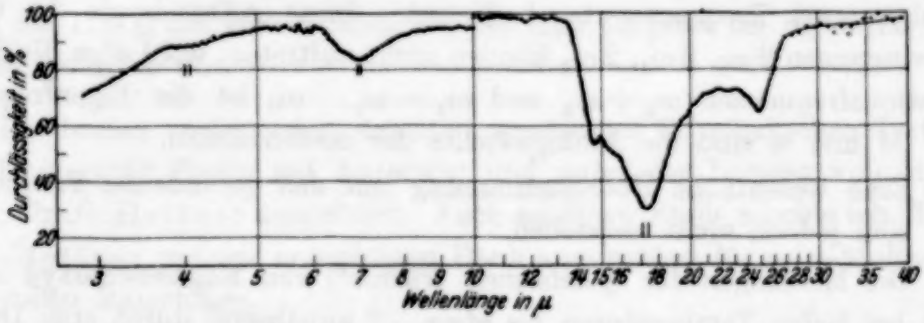


Fig. 1. MgO-Spektrum zwischen 2,8 und 40 μ. — Von 10 μ an wurde eine dünnere Schicht benutzt.

Magnesiumoxyd auf die Trägerplatte. Diese Schichten waren grobkörniger und konnten nicht den Grad der Homogenität wie die oben beschriebenen erreichen. Das Ergebnis war dasselbe, wie es Fig. 1 darstellt.

Außer der 17 μ-Bande tritt eine kleine Bande bei 6,7 bis 6,8 μ auf. Fig. 2 stellt diese Bande dar mit einer etwa 0,2 mm starken Schicht untersucht.

Interessant ist nun die intensive Gitterschwingung bei 17,3 μ. Zur Untersuchung ihres langwelligen Teiles wurde ein KBr-Prisma benutzt. Sie konnte jedoch nur bis 24 μ gemessen werden, da die Trägerplatte aus Sylvin bestand. Eine KBr-Platte stand hierfür leider nicht zur Verfügung. Von 20 bis 40 μ wurde ein Gitterspektrometer[1]) mit der Gitterkonstanten $a = 0{,}2$ mm benutzt. Die zu untersuchende Schicht wurde ebenfalls durch Verbrennen von Magnesium hergestellt. Der Magnesiumoxyddampf schlug sich auf ein etwa einige μ dickes Zaponlackhäutchen[2]) nieder, das im gemessenen Spektralgebiet fast zu 100% durchlässig ist.

In Fig. 1 bemerkt man ein Nebenmaximum bei 14,9 μ. Um nachzuprüfen, ob dieses Nebenmaximum durch Interferenzeffekte vorgetäuscht ist, wurde es mit verschieden starken Schichten untersucht, wobei es jedesmal eindeutig nachzuweisen war.

---

[1]) Die Gitterapparatur wurde liebenswürdigerweise von Herrn Prof. Dr. M. Czerny und Herrn Dr. A. Mentzel zur Verfügung gestellt. — [2]) M. Czerny, ZS. f. Phys. **34**, 227, 1925; **44**, 235, 1927.

Nach neueren theoretischen Überlegungen von Born und Blackman[1]) sind für die Kristalle vom Steinsalztypus Nebenmaxima möglich, die unter der Berücksichtigung der Anharmonizität der Bindungskräfte zu erklären sind. Nach folgender Formel:

$$\omega_1 = \omega_0 \sqrt{\frac{M}{M+m}}, \quad \omega_2 = \omega_0 \sqrt{\frac{m}{M+m}}$$

werden zwei Frequenzwerte bestimmt. Diese selbst sowie die Oberschwingungen $2\omega_0$, $2\omega_1$, $2\omega_2$ können nicht auftreten, wohl aber die Kombinationsfrequenzen $\omega_1 + \omega_2$ und $\omega_1 - \omega_2$. ω_0 ist die Eigenfrequenz, und M und m sind die Atomgewichte der beiden Ionen.

Eine wesentliche Übereinstimmung mit den gefundenen Frequenzen ließ sich jedoch nicht feststellen.

Die Messungen der spezifischen Wärme[2]) von Magnesiumoxyd lassen sich bei tiefen Temperaturen bis etwa 55° annähernd durch eine Debye-Funktion darstellen mit der charakteristischen Temperatur von 768°.

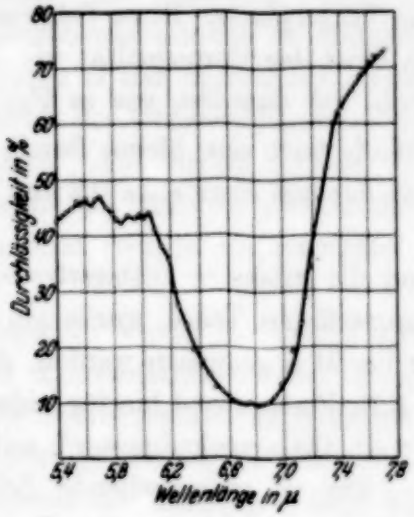


Fig. 2. MgO.

Daraus ergibt sich eine Gitterschwingung von MgO zu 18,7 μ. Auch die nach den Formeln von Madelung und Lindemann berechneten Wellenlängen stimmen mit dem gemessenen Wert annähernd überein.

Die Durchlässigkeit von Magnesiumoxyd im Gebiet von 50 bis 200 μ ist im hiesigen Institut von Herrn C. H. Cartwright nachgeprüft worden, mit dem Ergebnis, daß sie in diesem Gebiet 90 bis 100% beträgt. In dem

[1]) M. Born u. M. Blackman, ZS. f. Phys. **82**, 551, 1933. — [2]) F. Günther, Ann. d. Phys. **51**, 828, 1916.

nicht untersuchten Spektralbereich zwischen 40 und 50 μ dürfte wohl kaum eine nennenswerte Absorption zu erwarten sein.

Magnesiumoxyd findet sich in der Natur als regulärer Kristall Periklas. Wegen seiner Durchlässigkeit im ganzen langwelligen Ultrarot könnte vielleicht natürliches oder künstliches Magnesiumoxyd als Verschlußfenster für Absorptionsrohre oder Strahlungsempfänger verwendet werden. Es ist interessant festzustellen, daß die Gitterschwingung von Magnesiumoxyd bei 17,3 μ die kurzwelligste ist, die man bis jetzt bei regulären Kristallen gefunden hat.

Die beiden vorliegenden Arbeiten wurden im Physikalischen Institut der Universität Berlin auf Anregung und unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Hettner ausgeführt. Auch an dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Hettner meinen aufrichtigen Dank aussprechen für seine vielfachen wertvollen Ratschläge.

Die flüssige Luft und ihr Transportgefäß wurden aus Mitteln der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft freundlichst bereitgestellt.

Berlin, Physikalisches Institut, im Juni 1934.

Ist die Lorentz-Kontraktion vom Brechungsindex abhängig?

Von **L. Courvoisier** in Neubabelsberg.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Juni 1934.)

Eine neue Bestimmung der Lorentz-Kontraktion bestätigt zunächst das positive Ergebnis zahlreicher früherer Untersuchungen über die Existenz dieser Erscheinung. Es wird sodann die etwaige Abhängigkeit derselben vom Brechungsindex mittels vergleichender Ablesungen zweier Libellen geprüft, von denen die eine in üblicher Weise, die andere der Reihe nach auf einem Glaswürfel, ferner auf einem in verschieden stark lichtbrechende Substanzen eingetauchten Metallwürfel aufgestellt ist.

1. Als selbstverständliche Vorbedingung für die Lösung der vorliegenden Aufgabe wurde in erster Linie — abgesehen von den positiven Resultaten meiner langjährigen und mannigfachen bisherigen Beobachtungen, Berechnungen und physikalischen Versuche zur Bestimmung der „absoluten" Erdbewegung[1]) — ein erneuter Nachweis der Lorentz-Kontraktion selbst erbracht, indem mit dem „Neigungsmesser" (Libellenapparat) meine früheren Beobachtungen (1929)[2]) in gleicher Weise, in einer 18tägigen Messungsreihe, im Herbst 1933 wiederholt wurden. In dem nachfolgenden Bericht über diese Messungen mag zuerst der Gedankengang etwas eingehender wiedergegeben werden, der zu der Konstruktion des benutzten Instruments geführt hat.

Stellen wir uns einen Meridianschnitt durch die ursprünglich als kugelig gedachte Erde vor, in dem zugleich die Ziellinie der „absoluten" Translation liegen soll (siehe Fig. 1). Jede zu dieser Richtung parallele Sehne s des Erdkörpers wird jetzt nach dem Prinzip der Lorentz-Kontraktion auf die Strecke $s\sqrt{1-\left(\frac{v}{c}\right)^2}$ verkürzt, d. h. ihre Verkürzung Δs beträgt (abgesehen von Größen höherer Ordnung): $\Delta s = \frac{s}{2}\left(\frac{v}{c}\right)^2$. Ein Erdort B wird um $\Delta s/2$ nach innen verlagert und dabei sein Radiusvektor bzw. das Lot um Δz in der Meridianebene verdreht, die Polzenitdistanz also um denselben Betrag verändert. Ist α die horizontale Komponente von

---

[1]) L. Courvoisier, Astron. Nachr. Nr. 5106, 1921; Nr. 5114, 1921; Nr. 5416, 1926; Nr. 5519, 1927; Nr. 5599, 1928; Nr. 5684, 1930; Nr. 5715, 1930; Nr. 5772, 1931; Nr. 5851, 1932; Nr. 5910, 1932; Nr. 5943, 1933; Nr. 5968, 1933; Nr. 5984, S. 125, 1933; Nr. 5984, S. 133, 1933; Phys. ZS. **28**, 674, 1927; ZS. f. Geophys. **4**, 49, 1928. — [2]) L. Courvoisier, Astron. Nachr. **237**, 339, 1930.

v/c in B, nach dem Nordpunkt, β die vertikale Komponente, nach dem Zenit gerichtet, so ergibt sich:

$$\Delta z = \frac{\alpha\beta}{2}.$$

Diese Lotabweichung ist praktisch gleich der Verdrehung der Längsachse eines auf der Erde stehenden vertikalen Pfeilers, während die Ebene des Horizonts oder auch die Pfeileroberfläche im Raume dieselbe Ablenkung, aber im entgegengesetzten Sinne erfährt. Dementsprechend wird z. B. auch jede der Katheten eines rechtwinkligen Dreiecks, bei dem die Bewegungsrichtung in der Dreiecksfläche liegt und zwischen den beiden Katheten verläuft, um den Winkelbetrag $\alpha\beta/2$ verdreht, und zwar im Sinne einer Vergrößerung des rechten Winkels; ebenso wird unter den gleichen Umständen ein rechtwinkliges Parallelogramm in ein schiefwinkliges, ein Quadrat in einen Rhombus verwandelt usw.

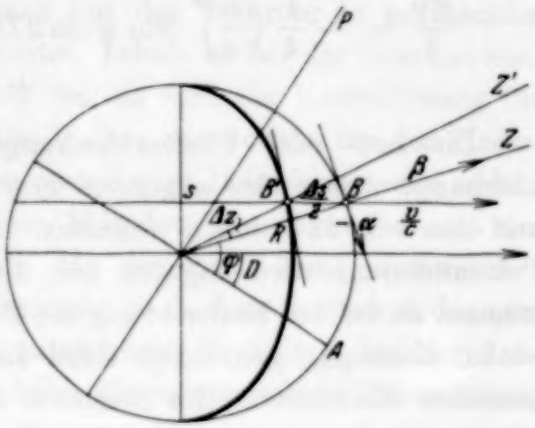


Fig. 1.

Wegen der Erdumdrehung ist nun die Lotablenkung — ausgenommen den Fall, daß die Richtung der Absolutbewegung zur Umdrehungsachse parallel ist — periodisch veränderlich, und damit auch die Polzenitdistanz, die astronomisch mit Hilfe eines polnahen Sterns fortdauernd gemessen werden kann. Bezeichnen wir mit A die Rektaszension, mit D die Deklination des Zielpunkts der „absoluten" Translation, mit φ die Polhöhe des Erdorts, mit Θ die Orts-Sternzeit und mit γ noch die horizontale Komponente von v/c in der Richtung nach dem Ostpunkt, dann ergibt sich gemäß den Formeln für die Richtungskosinusse:

$$\alpha = +\frac{v}{c}\{\cos\varphi\sin D - \sin\varphi\cos D\cos(\Theta - A)\},$$

$$\beta = +\frac{v}{c}\{\sin\varphi\sin D + \cos\varphi\cos D\cos(\Theta - A)\},$$

$$\gamma = -\frac{v}{c}\cos D\sin(\Theta - A).$$

Daraus erhält man für alle Beobachtungen in der Meridianebene:

$$\frac{\alpha\beta}{2} = +\frac{1}{8}\left(\frac{v}{c}\right)^2 \{\sin 2\varphi\,(2\sin^2 D - \cos^2 D)$$
$$+ 2\cos 2\varphi \sin 2D \cos(\Theta - A) - \sin 2\varphi \cos^2 D \cos 2(\Theta - A)\} \quad (1)$$

und für in der Ebene des ersten Vertikals (O—W-Richtung) angestellte Beobachtungen:

$$\frac{\beta\gamma}{2} = -\frac{1}{4}\left(\frac{v}{c}\right)^2 \{\sin\varphi \sin 2D \sin(\Theta - A)$$
$$+ \cos\varphi \cos^2 D \sin 2(\Theta - A)\} \quad (2)$$

Die Lot- oder Pfeilerablenkungen bzw. die Winkelveränderungen überhaupt weisen also allgemein *zwei* Perioden auf, eine von 24 Stunden und eine von 12 Stunden Sternzeit. In der Schwankung der gemessenen Polzenitdistanz wird dagegen nur die halbtägige Periode zutage treten können, da bei der Beobachtung des Polsterns das vom einfachen Stundenwinkel abhängige ganztägige Glied sich nicht von den gleichzeitig resultierenden Koordinaten des Sternorts trennen läßt.

Eine solche halbtägige Polhöhenschwankung ist aber tatsächlich wiederholt beobachtet worden[1]), und zwar hinsichtlich der Lorentz-Kontraktion des Meridianinstruments selbst mit dem hier besonders beachtenswerten Nebenergebnis, daß deren Wirkung auf die Messungen der Zenitdistanz außer Betracht bleiben kann. Die Erfahrung zeigte nämlich, daß durch die Deformation eine wesentliche Veränderung der Richtung der optischen Achse des an einer einzigen Umdrehungsachse befestigten Fernrohrs in der Drehungsebene nicht eintritt, das Fernrohr vielmehr nur wie ein im Raume frei schwebender ponderabler Körper der in diesem Falle unwichtigen Formveränderung seines Meridianquerschnitts unterliegt, die für die Zenitdistanzbeobachtung ausschlaggebende, der Lotabweichung sehr nahe gleiche Verdrehung seiner Pfeiler dagegen nicht mitmacht.

Aus diesem Verhalten des Instruments, das durch den Umstand bedingt erscheint, daß die zylindrische Umdrehungsachse infolge der Kontraktion — abgesehen von der Deformation ihres Querschnitts — im ganzen genommen keine Drehung erfährt, ließ sich nun die Möglichkeit zur Ausführung einer Reihe von physikalischen Versuchen herleiten. Man brauchte z. B. nur das Meridianfernrohr durch einen gewöhnlichen Metallstab — einen „Zeigerstab" — zu ersetzen, der an seinem oberen Ende mit Hilfe

[1]) L. Courvoisier, Astron. Nachr. **226**, 243, 244, 1914—1922.

eines einzigen Zapfens an einem Pfeiler hängend befestigt wurde und dessen periodische Verdrehungen relativ zum Pfeiler an seinem unteren Ende mit einer stark vergrößernden optischen Einrichtung abgelesen werden konnten[1]) usw.

Es mag übrigens noch darauf hingewiesen werden, daß *astronomisch* die Lotablenkung unter allen Umständen bestimmbar ist, auch wenn das Meridianfernrohr die Verlagerung von Pfeiler und Lot vollständig mitmachen würde. Man denke sich dazu nur das Fernrohr in senkrechter Stellung nach einem Zenitstern gerichtet: behält es bei der Kontraktion, der Erfahrung gemäß, seine Richtung bei, so wird die Kreisablesung für den eingestellten Zenitstern die gleiche bleiben wie vorher, für den Nadirpunkt bzw. das Zenit aber wegen der veränderten Lotrichtung eine andere werden; umgekehrt wird bei völligem Mitgehen des Fernrohrs mit der Pfeilerverdrehung usw. die Ablesung für das neue Zenit unverändert sein, für die im Raume konstante Richtung nach dem Zenitstern dagegen sich ändern. Im ersten, durch das tatsächliche Verhalten des Meridianfernrohrs praktisch gegebenen Falle kann die astronomische Beobachtung daher mit Vorteil durch ein rein terrestrisches Messungsverfahren abgelöst werden.

Auf dem geschilderten, als Folgeerscheinung der Lorentz-Kontraktion auftretenden, mechanischen Prinzip der periodischen Relativbewegung eines „Zeigerstabes" gegenüber seinem Träger beruht nun unter anderem auch der von mir früher schon benutzte und besprochene „Neigungsmesser" bzw. Libellenapparat[2]), mit dem die nachfolgenden Beobachtungsresultate erhalten worden sind (siehe Fig. 2): Auf einem T-förmigen, mit Fußschrauben versehenen, horizontal gelagerten Träger aus Messingblech befindet sich eine erste Libelle; zu ihr parallel liegt eine zweite Libelle auf einer Zeigerstabschiene, die nur mittels eines einzigen, durch ihre Mitte gehenden horizontalen Stiftes an dem Träger befestigt ist. Die periodischen Verdrehungen des Zeigerstabes gegen den Träger ergeben sich in diesem Falle aus den Ablesungsdifferenzen der beiden Libellen, während alle den ganzen Apparat betreffenden Neigungsschwankungen der Unterlage dabei ausgeschaltet werden.

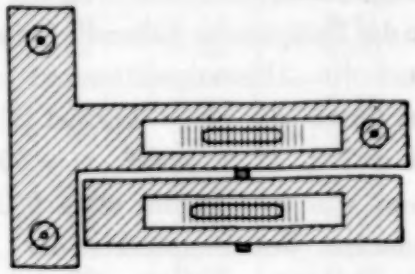


Fig. 2.

[1]) L. Courvoisier, Astron. Nachr. **226**, 247, 1926; unter „Lotschwankungsversuch", 1925; **247**, 105, 1931/32. — [2]) L. Courvoisier, ebenda, **237**, 337, 1930.

Der Apparat wurde im September 1933, ebenso wie 1929, auf dem Festpfeiler des kleinen Uhrenkellers der hiesigen Sternwarte aufgestellt, und zwar so, daß die beiden zueinander parallelen Libellen in die Ost—West-Richtung zu liegen kamen. Die Trägerlibelle (Parswert 1″,16) befand sich im Süden, die Zeigerstablibelle (Parswert 1″,28) im Norden, der Skalennullpunkt jeder Libelle im Westen.

Unter diesen Umständen wurden von mir zunächst vom 27. September bis 7. Oktober täglich fünf Ablesungen der Libellen gemacht, zwischen 9 und 1 Uhr Ortssternzeit, mit vierstündigen Intervallen. (Wegen einer unvorhergesehenen starken Temperaturstörung waren vom 3. Oktober an bis 6. Oktober die Ablesungen für unseren Zweck nur teilweise brauchbar.) Nach einer Unterbrechung dieser Beobachtungen, zur Ausführung anderweitiger Untersuchungen, wurden sie vom 20. bis 24. Oktober fortgesetzt, hierauf nochmals unterbrochen, und schließlich vom 4. bis 10. November zu Ende geführt.

Der theoretische Ausdruck für die von der Lorentz-Kontraktion verursachte tägliche Schwankung in der Ablesungsdifferenz der beiden Libellen ergibt sich wie folgt: die Ablesung der (südlichen) Trägerlibelle verändert sich sowohl wegen der Lotablenkung als auch wegen der in entgegengesetzter Richtung vor sich gehenden Neigung der Pfeileroberfläche je um $\beta\gamma/2$, zusammen also um: $\Delta z_s = \beta\gamma$, während die (nördliche) Zeigerstablibelle diese Neigung nur zu einem sehr geringen Teile mitmacht, in der Hauptsache daher die Lotablenkung allein anzeigt, so daß: $\Delta z_n = \beta\gamma/2$ und die Ablesungsdifferenz: $\Delta z_s - \Delta z_n = \beta\gamma/2$ wird. Diese Differenz ist durch die obige Formel (2) explizite gegeben. Mit den Annahmen: $A = 75^0$, $D = +40^0$, $v = 500$ km/sec findet man für sie einen Maximalwert von $+0''{,}14$ um etwa 9 Uhr Sternzeit, dem ungefähren Durchgangsmoment des Zielpunkts der „absoluten" Translation durch den West-Vertikal, dagegen ein Minimum von $-0''{,}14$ um etwa 1 Uhr Sternzeit, näherungsweise beim Durchgang des Zielpunkts durch den Ost-Vertikal.

Diesen Sollwerten entsprechen nun die beobachteten Tatsachen. Es seien zunächst in der folgenden Tabelle als Beispiel die einzelnen Mittelwerte der Libellenablesungen nebst den Sternzeitmomenten für die erste Beobachtungsreihe ausführlich mitgeteilt. Neben die unmittelbar in Skalenteilen beobachteten Werte B sind für jede Libelle die von Tag zu Tag durch lineare Interpolation nach der Zeit berechneten Beträge R gesetzt, die der Beseitigung des nichtperiodischen Teils der Veränderungen dienen, ferner die Unterschiede $B - R$ als eigentliche

Beobachtungsresultate, und endlich sind in der letzten Spalte, zur vorläufigen Übersicht, noch die genäherten, in Bogensekunden ausgedrückten Ablesungsdifferenzen der beiden Libellen aufgeführt. Die Temperatur blieb in der Umgebung des Instruments im Laufe des Tages gewöhnlich innerhalb von $0^{\circ}1$ bis höchstens $0^{\circ}2$ konstant.

Tabelle 1.

Datum 1933	ϑ	Libelle Süd			Libelle Nord			Differenz Süd–Nord
		B	R	$B-R$	B	R	$B-R$	
Sept. 27	$10^h,4$	$16^p,45$	$16^p,45$	$0^p,00$	$19^p,65$	$19^p,65$	$0^p,00$	$0'',00$
	13,1	50	32	+ 0,18	(65)	57	(+ 0,08)	(+ 0,12)
	17,1	40	13	+ 0,27	75	46	+ 0,29	− 0,02
	21,0	15,90	15,94	− 0,04	30	35	− 0,05	+ 0,01
	0,5	50	77	− 0,27	15	26	− 0,11	− 0,20
28	10,2	30	30	0,00	18,98	18,98	0,00	0,00
	13,0	15	21	− 0,06	95	90	+ 0,05	− 0,13
	17,5	10	07	+ 0,03	95	78	+ 0,17	− 0,17
	21,8	14,80	14,94	− 0,14	75	66	+ 0,09	− 0,28
	0,9	70	84	− 0,14	55	56	− 0,01	− 0,16
29	10,5	70	70	0,00	30	30	0,00	0,00
	13,0	70	64	+ 0,06	30	26	+ 0,04	+ 0,02
	18,5	55	50	+ 0,05	35	16	+ 0,19	− 0,17
	21,8	30	42	− 0,12	25	10	+ 0,15	− 0,33
	0,9	15	34	− 0,19	05	04	+ 0,01	− 0,24
30	10,5	10	10	0,00	17,95	17,95	0,00	0,00
	13,9	00	08	− 0,08	95	90	+ 0,05	− 0,16
	17,8	05	05	0,00	18,00	85	+ 0,15	− 0,18
	22,3	13,95	02	− 0,07	00	78	+ 0,22	− 0,35
	0,3	80	00	− 0,20	17,90	76	+ 0,14	− 0,41
Okt. 1	10,3	14,05	05	0,00	62	62	0,00	0,00
	13,5	05	04	+ 0,01	65	59	+ 0,06	− 0,06
	17,0	15	03	+ 0,12	75	55	+ 0,20	− 0,10
	22,6	13,95	01	− 0,06	65	50	+ 0,15	− 0,26
	0,5	95	00	− 0,05	60	48	+ 0,12	− 0,21
2	10,0	95	13,95	0,00	40	40	0,00	0,00
	13,2	80	99	− 0,19	35	32	+ 0,03	− 0,27
	17,5	95	14,04	− 0,09	35	20	+ 0,15	− 0,29
	21,9	14,00	09	− 0,09	35	09	+ 0,26	− 0,43
3	8,9	35	35	0,00	16,70	16,70	0,00	0,00
6	9,9	15,05	15,05	0,00	17,15	17,15	0,00	0,00
	13,5	02	14,93	+ 0,09	15	12	+ 0,03	+ 0,07
	18,2	14,82	78	+ 0,04	15	08	+ 0,07	− 0,04
	21,3	60	67	− 0,07	15	06	+ 0,09	− 0,20
	0,9	35	55	− 0,20	15	03	+ 0,12	− 0,39
7	10,3	25	25	0,00	16,95	16,95	0,00	0,00

Das Endresultat für die erwartete, schon in den einzelnen Tagesreihen deutlich erkennbare, Schwankung in der Ablesungsdifferenz der Libellen wurde durch Bildung von Gruppenmitteln der Werte $B - R$ nach der Sternzeit erhalten, wie die nächste Zusammenstellung zeigt.

1933 θ	$B-R$ Süd	Anzahl	Nord	Anzahl	Differenz Süd—Nord
$10^h,3$	0″,000	20	0″,000	20	0″,00
13,3	— 0,020	15	+ 0,010	15	— 0,03
17,4	— 0,005	16	+ 0,127	17	— 0,13
21,4	— 0,067	16	+ 0,134	16	— 0,20
1,0	— 0,148	14	+ 0,102	15	— 0,25

Die doppelte rechnerische Ausgleichung (nach der Methode der kleinsten Quadrate) dieser fünf mittleren Differenzen S—N, und zwar zuerst nach dem ganztägigen und sodann nach dem halbtägigen Gliede der Formel (2), lieferte die nachstehenden Werte der Unbekannten und ihrer mittleren Fehler:

$$A = 87^0 \pm 5^0,$$
$$D = +\ 64 \pm 5,$$
$$v = 577 \pm 26 \text{ km/sec.}$$

Zum Vergleich seien die im Juni 1929 in derselben Weise gefundenen Mittelwerte der Unterschiede S—N (nach Reduktion auf die genaueren, neueren Parswerte der Libellen) und der aus ihnen durch Ausgleichung abgeleiteten Unbekannten[1]) hier wiedergegeben, da sie eine natürliche Ergänzung zu den jetzigen Resultaten bilden:

1929 θ	Differenz Süd—Nord	Anzahl	1929 θ	Differenz Süd—Nord	Anzahl
$1^h,9$	0″,00	11	$11^h,3$	+ 0″,12	10
4,0	+ 0,07	10	13,1	+ 0,10	11
5,4	+ 0,11	11	15,5	+ 0,06	11
7,4	+ 0,17	10	17,3	+ 0.07	9
9,2	+ 0,20	10			

$$A = 59^0 \pm 6^0$$
$$D = +\ 51 \pm 9$$
$$v = 468 \pm 36 \text{ km/sec.}$$

Aus dem ungleichen täglichen Verlauf der Ablesungsdifferenz im Frühsommer gegenüber dem Herbst erkennt man ohne weiteres, daß ihre Tagesschwankung nicht etwa eine Funktion der Sonnenzeit bzw. der Temperatur, sondern von der Sternzeit abhängig, also kosmischen Ursprungs ist. Der Wert von v muß sich 1933, abgesehen von Zufälligkeiten, zum Teil deshalb größer ergeben als 1929, weil im Oktober zur mittleren Translationsgeschwindigkeit der Erde nahezu noch ihre volle Bahngeschwindig-

[1]) L. Courvoisier, Astron. Nachr. **237**, 340, 1930.

keit mit 30 km/sec hinzukommt, im Juni dagegen keine merkliche Komponente der letzteren.

Es soll nebenbei noch darauf aufmerksam gemacht werden, daß im Herbst 1933 die von der Lorentz-Kontraktion herrührende, von der Trägerlibelle (S) allein anzuzeigende Lot- und Pfeilerschwankung (die an und für sich das Doppelte der Schwankung von S—N beträgt) offenbar zu einem großen Teil von anderweitigen periodischen Bodenbewegungen (elastische Bodenaufwölbung infolge Sonnenbestrahlung usw.) aufgehoben wurde, während dies im Mai und Juni 1929 nur in ganz geringem Maße der Fall war[1]). Übrigens würde man durch gleichzeitige Beobachtungen mit einem Horizontalpendel alle nicht der Lorentz-Kontraktion entstammenden Bodenneigungen unabhängig bestimmen können.

Die beiden Beobachtungsreihen von 1929 und 1933 umfassen nun zusammen eine vollständige Tagesperiode der Ablesungsdifferenz der Libellen. Kombiniert man sie, wie in der nebenstehenden Figur veranschaulicht wird (Fig. 3), indem man die Werte S—N für 1933 (Kreuze) um den aus der Ausgleichung folgenden Betrag + 0″,17 erhöht, und gleicht die sämtlichen 14 dergestalt homogen gemachten Zahlen S—N gemeinsam in der früheren Weise aus, so erhält man die folgenden, dem ganzen Material entsprechenden Werte der Unbekannten nebst ihren mittleren Fehlern:

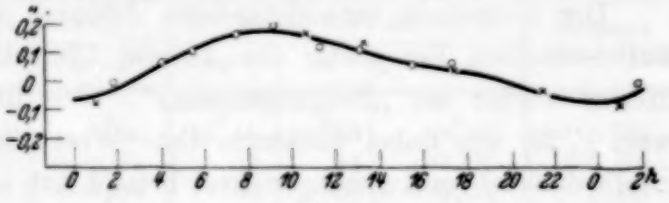


Fig. 3.

$$A = 61^0 \pm 5^0,$$
$$D = +\ 55 \pm 7,$$
$$v = 509 \pm 28 \text{ km/sec},$$

mit der durch die Kurve angedeuteten befriedigenden Darstellung der Beobachtungen.

Ohne Zweifel stimmen alle hier besprochenen Beobachtungsergebnisse qualitativ sowohl untereinander als auch mit den Annahmen überein und bestätigen damit das Vorhandensein der Lorentz-Kontraktion als einer Folgeerscheinung der „absoluten" Translation der Erde.

2. *a)* Um zunächst die Frage zu lösen, ob die als vorhanden vorausgesetzte Lorentz-Kontraktion von dem Brechungsindex eines kontrahierten, durchsichtigen ponderablen Körpers bzw. (gemäß dem Ergebnis des bekannten Versuches von Foucault) von der Lichtgeschwindigkeit in demselben, abhängt, habe ich nachfolgende einfache Einrichtung ge-

[1]) L. Courvoisier, Astron. Nachr. **237**, 344, 1930; **249**, 276—280, 1933.

troffen: Ein *Glaswürfel* wurde mittels zweier, in der Mitte von zwei Gegenseiten angekitteter Metallzapfen zwischen die beiden senkrechten Seitenwände eines kleinen, mit Fußschrauben versehenen Messinggestells eingespannt, so daß er das Gestell außer an den Zapfen nirgends berührte und daher, analog dem Kubus eines Meridianfernrohrs, im oben (1. Abschnitt) erörterten Sinne als „frei schwebender" Körper betrachtet werden konnte. Dieser Glaswürfel war also nach Früherem in der Drehungsebene der Zapfen von den durch die Lorentz-Kontraktion verursachten Neigungsänderungen des Stativs bzw. des Pfeilers unabhängig und unterlag nur seiner eigenen Deformation, die seinen quadratischen Querschnitt in einen Rhombus verwandelte und dadurch ihrerseits ebenfalls eine bestimmte Kippung seiner horizontal eingestellten Oberfläche hervorrufen mußte. Eine solche Kippung ließ sich aber an einer auf den Würfel aufgesetzten Libelle ablesen.

Der dergestalt vervollständigte Apparat wurde Mitte Januar 1934 auf demselben Festpfeiler des kleinen Uhrenkellers aufgestellt, wie im Herbst vorher der „Neigungsmesser". Die Richtung der Libelle (Parswert 1″,28) war dabei wiederum Ost—West (die der Zapfen Nord—Süd). Dicht daneben und gleichgerichtet befand sich eine Vergleichslibelle (Parswert 1″,16) auf der Trägerschiene (Messing) des „Neigungsmessers". Beide Skalennullpunkte der Libellen lagen im Westen.

Wenn nun für die dem Verhältnis $(v/c)^2$ proportionale Lorentz-Kontraktion wirklich die spezielle Lichtgeschwindigkeit in dem betreffenden kontrahierten Körper maßgebend wäre, so müßte die erstere, oder die von ihr bedingte Tagesschwankung in den Libellenablesungen, für den Glaswürfel ganz erheblich größer ausfallen als für den Metallträger bzw. den Steinpfeiler. Nimmt man den Brechungsindex für gewöhnliches Glas zu $n = 1{,}55$ an, so hat man anstatt $(v/c)^2$ zu setzen:

$$n^2\left(\frac{v}{c}\right)^2 = 2{,}4\left(\frac{v}{c}\right)^2.$$

Die Libelle auf dem Glaswürfel zeigt also außer der Lotablenkung $(\beta\gamma/2)$ eine zu ihr hinzukommende Verdrehung $(2{,}4\,\beta\gamma/2)$ der Oberfläche des Würfels an, die 2,4 mal so groß ist wie die entsprechende Verdrehung des Metallträgers bzw. der Pfeileroberfläche $(\beta\gamma/2)$. Insgesamt würde daher die Libelle auf Glas gegenüber derjenigen auf Metall eine 1,7 mal so starke tägliche Ablesungsschwankung aufweisen müssen, während natürlich — ebenso wie beim „Neigungsmesser" — alle aus anderer Ursache stammenden Neigungsänderungen des Erdbodens (Pfeilers) beide Libellen in der gleichen Weise beeinflussen, in der Differenz der Ablesungen somit

ausgeschaltet sein werden. Unter der sicher nicht übertriebenen Annahme, daß $v = 400$ km/sec sei, würden die Amplituden der Ablesungsschwankung zwischen den Extremwerten um 1 und 9 Uhr Sternzeit für die beiden Libellen bereits einen Unterschied von 0″,25 erreichen, der leicht erkennbar wäre.

In einer zehntägigen Beobachtungsreihe, 15. bis 25. Januar 1934, wurden von mir täglich, mit zweistündigen Intervallen, fünf Ablesungen der Libellen zwischen 1 und 9 Uhr Sternzeit, den früher festgestellten Momenten des Maximums und Minimums der Tagesperiode, vorgenommen. Für einige dieser Tage mögen in gleicher Weise wie vorher (Abschnitt 1) die Mittel der Ablesungen und die zugehörigen Beobachtungszeiten (Sternzeit) in der nachfolgenden Tabelle einzeln wiedergegeben werden.

Tabelle 2.

Datum 1934	Θ	Libelle Ost (Glas)			Libelle West (Metall)			Differenz Glas—Metall
		B	R	$B-R$	B	R	$B-R$	
Jan. 21	$1^h,0$	$22^p,35$	$22^p,35$	$0^p,00$	$19^p,65$	$19^p,65$	$0^p,00$	0″,00
	3,0	38	37	+ 0,01	62	64	— 0,02	+ 0,04
	5,0	35	39	— 0,04	58	62	— 0,04	0,00
	7,1	32	41	— 0,09	55	61	— 0,06	— 0,04
	9,0	28	43	— 0,15	48	59	— 0,11	— 0,05
22	1,0	50	50	0,00	48	48	0,00	0,00
	3,0	58	54	+ 0,04	48	47	+ 0,01	+ 0,04
	5,4	60	58	+ 0,02	45	46	— 0,01	+ 0,04
	7,2	68	62	+ 0,06	40	45	— 0,05	+ 0,13
	9,0	75	65	+ 0,10	40	45	— 0,05	+ 0,18
23	1,0	23,05	23,05	0,00	19,40	19,40	0,00	0,00
	3,0	12	09	+ 0,03	40	40	0,00	+ 0,04
	5,1	10	13	— 0,03	38	40	— 0,02	— 0,01
	7,1	10	18	— 0,08	35	41	— 0,06	— 0,02
	9,0	12	22	— 0,10	35	41	— 0,06	— 0,05
24	1,0	55	55	0,00	45	45	0,00	0,00
	3,0	52	56	— 0,04	42	45	— 0,03	— 0,01
	5,1	55	57	— 0,02	42	45	— 0,03	+ 0,01
	7,1	55	57	— 0,02	42	44	— 0,02	0,00
	9,0	48	58	— 0,10	40	44	— 0,04	— 0,07
25	22,9	52	52	0,00	42	42	0,00	0,00

Die fünf Gruppenmittel der je zehn zur selben Tageszeit beobachteten Differenzwerte: Glas—Metall, in Bogensekunden ausgedrückt, sind die nachstehenden, wobei die zum Vergleich angeführten Sollwerte ($0{,}7\,\beta\gamma$), für den Fall der Abhängigkeit der Kontraktion vom Brechungsindex, mit den Annahmen: $A = 75^0$, $D = +\,40^0$, $v = 400$ km/sec berechnet wurden. Die Beobachtungen ergeben hiernach mit genügender Deutlichkeit, daß die Lorentz-Kontraktion des Glaswürfels quantitativ *keine* andere ist als diejenige des Metallstativs oder Pfeilers, *daß somit die Lichtgeschwindig-*

keit innerhalb eines kontrahierten, lichtbrechenden Körpers bzw. sein Brechungsindex für die Größe der Kontraktion nicht maßgebend sein kann, sondern daß diese bis auf weiteres allgemein durch die Lichtgeschwindigkeit in der Umgebung des Körpers bestimmt wird.

s	Ablesungsdifferenz Glas – Metall	Sollwert $v = 400$ km/sec
$1^h,0$	0″,00	0″,00
3,0	+ 0,01	+ 0,04
5,1	— 0,02	+ 0,13
7,1	— 0,01	+ 0,22
9,0	— 0,01	+ 0,25

Mit diesem Beobachtungsergebnis stimmt die Tatsache überein, daß wir an großen Wasserflächen der Erde, die ja zweifellos der Lorentz-Kontraktion an und für sich ebenso unterliegen, wie die Erde als Ganzes, keinerlei Niveauschwankungen gegenüber dem Festland wahrnehmen können, die etwa für eine andere Größe der Kontraktion des Wassers sprechen.

b) Zur Untersuchung der an das Vorige sich anschließenden weiteren Frage nach dem etwaigen Einfluß, den der Brechungsindex des einen kontrahierten festen Körper *umgebenden* lichtbrechenden Mediums auf die Größe der Lorentz-Kontraktion des ersteren ausübt, wurde von mir zunächst der vorher benutzte Glaswürfel durch einen ebenso großen und in gleicher Weise eingespannten Würfel aus Messing ersetzt, sodann der ganze Apparat, abgesehen von der auf demselben ruhenden Libelle, in einem weiten Gefäß unter *Wasser* gebracht und wie zuvor, neben der unverändert in ihrer Stellung belassenen zweiten Libelle, in der O—W-Richtung auf dem Pfeiler aufgestellt.

Wären nun beide Libellenträger gleichermaßen von Luft umgeben, so würde in unserem Falle selbstverständlich kein Unterschied in der täglichen Schwankung der Ablesungen der zwei Libellen zu erkennen sein (wie spätere Kontrollbeobachtungen auch deutlich zeigten). Ist jedoch die Kontraktion des in Wasser gesetzten Metallwürfels von der Lichtgeschwindigkeit in seiner Umgebung, also vom Brechungsindex des Wassers bedingt, so könnte ein solcher Unterschied merkbar werden. Da für Wasser $n^2 = 1{,}8$ ist, so würde die Kippung der Oberfläche des Metallwürfels $1{,}8\,\beta\gamma/2$ betragen gegenüber einer Kippung von nur $\beta\gamma/2$ für das nicht im Wasser befindliche Stativ, während im übrigen die Lotabweichung $(\beta\gamma/2)$ von beiden Libellen übereinstimmend angezeigt wird. Es ergäbe sich daher eine Differenz im periodischen Gang der Libellenablesungen von rund

$0{,}4\,\beta\gamma$, die für $v = 400$ km/sec eine noch eben meßbare maximale Amplitudendifferenz zwischen 1 und 9 Uhr Sternzeit von 0″,15 zur Folge hätte.

Die diesbezüglichen Libellenablesungen sind von mir in analoger Weise wie vorher, fünfmal am Tage, zuerst zwischen 25. Januar und 4. Februar 1934, sodann der Kontrolle halber mit einem engeren Wassergefäß noch zwischen dem 17. und 25. Februar ausgeführt worden. Die beiden Libellen zeigten jetzt zu Beginn, namentlich am ersten Beobachtungstage, anscheinend ein im oben besprochenen Sinne verschiedenes systematisches Verhalten, das jedoch nicht während der ganzen Beobachtungsreihe, insbesondere nicht im zweiten Teile derselben, andauerte; immerhin sind die geringen Gangdifferenzen zwischen der in Wasser und der in Luft montierten Libelle im allgemeinen positiv ausgefallen, was an und für sich eine etwas größere Tagesschwankung der Ablesungen der ersteren bedeuten würde. Ordnet man die beobachteten Differenzen: Wasser—Luft, unter Weglassung der relativ unsicheren und ziemlich stark abweichenden Ergebnisse des ersten Beobachtungstages, nach der Sternzeit in fünf Gruppen, so erhält man die folgenden Mittelbeträge der durchschnittlich je 15 Einzelwerte. Die danebengesetzten Sollwerte ergeben sich aus $0{,}39\,\beta\gamma$ (entsprechend einem Brechungsindex des Wassers von 1,333) gemäß den obigen Annahmen für A, D und v.

Θ	Ablesungsdifferenz Wasser—Luft	Sollwert ($0{,}39\,\beta\gamma$) $v = 400$ km/sec
$1^h{,}0$	0″,00	0″,00
3,1	+ 0,03	+ 0,02
5,1	+ 0,03	+ 0,08
7,1	+ 0,05	+ 0,12
9,1	+ 0,08	+ 0,14

Es ist nicht wahrscheinlich, daß diese kleinen und kaum mehr verbürgbaren Unterschiede reelle Bedeutung haben, vielmehr wird man sie lediglich als durch persönliche systematische Ablesungsfehler hervorgerufen betrachten müssen, was in Verbindung mit einer gewissen Beeinflussung durch die positiven Anfangsresultate umso leichter eintreten konnte, als die Stabilität der Libellen meistens so groß war, daß die Ablesung sich oft tagelang nur innerhalb von 0″,1 veränderte.

Um nun etwaigen Zweifeln über die Deutung des Resultats besser begegnen zu können, wurden die Beobachtungen weiterhin unter Anwendung eines den Metallwürfel umgebenden Mediums wiederholt, das stärker lichtbrechend ist als Wasser. Hierzu wurde vorerst *Rüböl* ausgewählt, dessen Brechungsindex zu etwa 1,47 anzunehmen ist, so daß die

Sollwerte der Ablesungsdifferenzen gegenüber Wasser ungefähr die $1^1/_2$fachen Beträge erreichen mußten. Die in gleicher Weise wie vorher durchgeführte Ablesungsreihe der Libellen lieferte an 11 Tagen, vom 5. bis 16. Februar 1934, die nachstehenden Mittelwerte der Unterschiede:

θ	Ablesungsdifferenz Rüböl—Luft	Sollwert (0,58 $\beta\gamma$) $v = 400$ km/sec
$1^h,0$	0″,00	0″,00
3,0	+ 0,04	+ 0,03
4,8	+ 0,03	+ 0,11
7,1	+ 0,08	+ 0,18
9,0	+ 0,10	+ 0,21

Trotz der hier erheblich vergrößerten Sollwerte sind die beobachteten Ablesungsunterschiede ungefähr dieselben geblieben wie vorher, es verstärkt sich daher der frühere Eindruck, daß man es dabei nur mit systematischen Beobachtungsfehlern zu tun hat, zumal hinsichtlich der äußeren Beobachtungsbedingungen bei dieser Messungsreihe genau das gleiche gilt wie bei der vorigen.

Eine volle Entscheidung in dieser Frage konnte sodann durch eine abermalige Steigerung des Brechungsindex der Flüssigkeit, in die der Metallwürfel getaucht wurde, herbeigeführt werden. Das Gefäß enthielt in diesem Falle *Kassiaöl*, mit einem Brechungsindex von 1,605, bei dem also die Sollwerte der Ablesungsunterschiede auf mindestens das Doppelte

Tabelle 3.

Datum 1934	θ	Libelle Ost (Kassiaöl)			Libelle West (Luft)			Differenz Kassiaöl —Luft
		B	R	$B-R$	B	R	$B-R$	
März 9	$1^h,0$	$19^p,48$	$19^p,48$	$0^p,00$	$19^p,35$	$19^p,35$	$0^p,00$	$0^p,00$
	3,3	40	48	— 0,08	20	35	— 0,15	+ 0,07
	5,3	40	48	— 0,08	28	35	— 0,07	— 0,01
	7,0	35	48	— 0,13	18	35	— 0,17	+ 0,04
	9,1	40	49	— 0,09	15	35	— 0,20	+ 0,11
10	1,2	48	48	0,00	28	28	0,00	0,00
	2,9	35	47	— 0,12	32	28	+ 0,04	— 0,16
	9,1	28	45	— 0,17	20	28	— 0,08	— 0,09
11	1,2	38	38	0,00	30	30	0,00	0,00
	3,5	30	38	— 0,08	28	30	— 0,02	— 0,06
	5,1	30	38	— 0,08	30	30	0,00	— 0,08
	6,1	30	38	— 0,08	30	30	0,00	— 0,08
12	1,2	38	38	0,00	30	30	0,00	0,00
	3,4	42	38	+ 0,04	30	32	— 0,02	+ 0,06
	5,1	30	38	— 0,08	30	33	— 0,03	— 0,05
	7,1	30	38	— 0,08	28	35	— 0,07	— 0,01
	9,3	30	38	— 0,08	28	37	— 0,09	+ 0,01
13	1,2	42	42	0,00	58	58	0,00	0,00

derjenigen bei Wasser erhöht wurden. Die täglichen Ablesungen gingen in analoger Weise wie früher, zwischen dem 7. und 20. März 1934, vor sich, und es wurden für jeden der fünf typischen Sternzeitmomente acht bis zwölf Einzelwerte der Libellenvergleichung erzielt. Diese Einzelwerte sollen für eine Anzahl von Beobachtungstagen in der nächsten Tabelle mitgeteilt werden.

Die fünf Mittelwerte ergeben sich, den vorigen analog, wie folgt:

α	Ablesungsdifferenz Kassiaöl—Luft	Sollwert $(0{,}79\,\beta\gamma)$ $v = 400$ km/sec
$1^h{,}1$	0″,00	0″,00
3,3	+ 0,00	+ 0,04
5,1	− 0,05	+ 0,15
6,9	− 0,02	+ 0,25
9,1	+ 0,02	+ 0,29

Das Resultat zeigt überzeugend, daß die Ablesungsschwankungen bei beiden Libellen im Durchschnitt dieselben sind und daß die bei den vorigen Versuchsreihen beobachteten geringen Ablesungsdifferenzen nicht reell sein können. Die Sollwerte sind nämlich jetzt mit Rücksicht auf die Beobachtungsgenauigkeit so erheblich, daß es unmöglich wäre, sie durch systematische Ablesungsfehler allein darzustellen. Man muß daraus den Schluß ziehen, *daß die Lorentz-Kontraktion eines ponderablen Körpers nicht nur* — wie sich oben ergab — *von seinem eigenen Brechungsindex, sondern auch von demjenigen des ihn umgebenden lichtbrechenden Mediums unabhängig ist, daß sie also allgemein lediglich die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, als Naturkonstante, enthält.*

Auch dieses Ergebnis erscheint durchaus verständlich, wenn man bedenkt, daß im Falle der Abhängigkeit der Lorentz-Kontraktion von der lokalen Lichtgeschwindigkeit beispielsweise die Gesamtkontraktion der Erde infolge der zeitlich variablen Dichte der Erdatmosphäre theoretisch ebenfalls veränderlich sein müßte, oder daß gewisse Teile der Erde, die vom Meere bedeckt sind, einer wesentlich anderen Kontraktion unterliegen würden als die Kontinente und Inseln.

Der Vollständigkeit halber seien hier zum Schluß noch die Resultate von zwei Beobachtungsreihen kurz angeführt, die der *Kontrolle* der oben besprochenen Versuchsergebnisse dienten. Erstens wurden vom 26. Februar bis 7. März 1934 die beiden Libellen in der Anordnung miteinander verglichen, daß sowohl die östliche auf dem Metallwürfel, als auch die westliche auf dem gewöhnlichen Metallträger, sich in *Luft* befand, mithin die Sollwerte der Ablesungsdifferenzen $= 0$ werden mußten. Daß diese Bedingung

praktisch erfüllt worden ist, zeigt die folgende Zusammenstellung der fünf Gruppenmittel der je acht bis neun Einzelwerte des Ablesungsunterschiedes.

σ	Ablesungsdifferenz Luft—Luft	Sollwert
$1^h,0$	0″,00	0″,00
3,1	— 0,02	0,00
5,1	— 0,02	0,00
7,2	— 0,02	0,00
9,2	+ 0,00	0,00

Zweitens sind die beiden Libellen noch einmal, ebenso wie im Herbst 1933 (s. oben), im „Neigungsmesser" vereinigt aufgestellt und vom 20. bis 24. März und vom 6. bis 10. April 1934 fünfmal am Tage von mir abgelesen worden. Die nachstehende Tabelle enthält wiederum die Mittelwerte der je acht einzelnen Ablesungsdifferenzen: Libelle Süd—Nord.

1934 σ	Ablesungsdifferenz Süd—Nord	Sollwert ($^1/_2\,\beta\gamma$) $v = 400$ km/sec
$1^h,0$	0″,00	0″,00
3,2	+ 0,09	+ 0,04
5,6	+ 0,13	+ 0,11
7,3	+ 0,16	+ 0,16
9,1	+ 0,17	+ 0,18

Die früheren Resultate werden damit grundsätzlich bestätigt. Der beobachtete Wert von v ergibt sich aus dem Vergleich der S—N mit den Sollwerten zu: $v = 425$ km/sec, wobei noch zu beachten wäre, daß zur Zeit der Beobachtung die Geschwindigkeit der „absoluten" Erdbewegung in der Richtung der Translation, wegen der entgegengesetzt gerichteten Komponente der Bahngeschwindigkeit der Erde, um ungefähr 25 km/sec kleiner ist als der mittlere Wert, die eigentliche Translationsgeschwindigkeit hiernach also rund 450 km/sec betragen würde.

Zusammenfassung.

1. Auf Grund einer ausführlichen Wiederholung der Beobachtungen von 1929 am „Neigungsmesser" wird erneut der Nachweis des Vorhandenseins der Lorentz-Kontraktion erbracht.

2. Die Lorentz-Kontraktion eines ponderablen Körpers ist weder von seinem eigenen Brechungsindex, noch von demjenigen des ihn umgebenden lichtbrechenden Mediums abhängig.

Sternwarte *Berlin-Babelsberg*, Juni 1934.

Erklärungsversuch des Dunkelstromes der Alkalizellen als Glühelektronenstrom.

Von **Rudolf Schulze** in Berlin.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Juni 1934.)

In Spezialphotozellen wird die Temperaturabhängigkeit des Dunkelstromes gemessen und nach einer e-Funktion verlaufend gefunden. Diese Tatsache läßt gemeinsam mit der Abhängigkeit des Dunkelstromes von der lichtelektrischen langwelligen Grenze vermuten, daß der Dunkelstrom als Glühelektronenstrom zu deuten ist.

Die Alkalimetalle werden wegen ihres lichtelektrischen Ansprechens auf rote und ultrarote Strahlung gern zur Füllung von Photozellen verwendet. Da sie außerdem die höchste Ausbeute (Elektronenstrom/Lichtenergie) aller Metalle zeigen, besitzt der Experimentator in den mit ihnen gefüllten Photozellen äußerst einfach zu bedienende Lichtmeßgeräte.

Um so unangenehmer wird daher eine nur den Alkalizellen eigene Eigenschaft empfunden. Die Zellen zeigen alle einen Dunkelstrom, d. h. es fließt durch die Zellen auch bereits ohne Belichtung ein Strom. Er trägt polaren Charakter und tritt nur dann auf, wenn die Alkalischicht an den negativen Pol der Spannungsquelle gelegt wird. Da die Leitfähigkeit des Zellenglases und der sonstigen Isolationsmaterialien nicht polar ist, kommt zur Erklärung dieses Stromes nur die Deutung als Elektronenstrom in Frage.

Der Grund für die Aussendung dieser Elektronen wurde in der Radioaktivität der Alkalien gesucht. Es konnte festgestellt werden[1]), daß Kalium eine sehr harte, Rubidium eine etwas weichere β-Strahlung aussenden (an den übrigen Alkalien konnte keine gemessen werden). Hahn und Rothenbach[2]) bestimmten das Verhältnis der Strahlungsintensitäten zu der des Uran X und errechneten daraus die Halbwertszeiten (ohne Berücksichtigung der Isotopen) zu 10^{12} Jahren für Kalium und 10^{11} Jahren für Rubidium. Aus diesen Halbwertszeiten ergeben sich die pro Grammatom und Sekunde ausgesandten Elektrizitätsmengen zu $2 \cdot 10^{-15}$ Coulomb bei Kalium und $2 \cdot 10^{-14}$ Coulomb bei Rubidium, dies entspricht den auf 1 g bezogenen Stromstärken von $5 \cdot 10^{-16}$ Amp./g bei Kalium und 2,5

[1]) K. Bergwitz, Phys. ZS. **14**, 655, 1913; O. Hahn u. M. Rothenbach, ebenda **20**, 194, 1919; G. Hoffmann, ZS. f. Phys. **7**, 254, 1921; **25**, 177, 1924; Phys. ZS. **24**, 475, 1923. — [2]) O. Hahn u. M. Rothenbach, Phys. ZS. **20**, 194, 1919.

$\cdot 10^{-15}$ Amp./g bei Rubidium. Die Härte dieser β-Strahlen errechnet sich aus den gemessenen[1]) Absorptionskoeffizienten:

$$\mu_{Al} = 30 \text{ bis } 70\,\text{cm}^{-1} \text{ für Kalium,}$$
$$\mu_{Al} = 150 \text{ bis } 600\,\text{cm}^{-1} \text{ für Rubidium.}$$

Der Charakter der Strahlung als β-Strahlung wurde von Bergwitz[2]) durch Ablenkungsversuche für beide Elemente sichergestellt.

Folgender Tatbestand ließ dem Verfasser die Erklärung des Dunkelstromes mit Hilfe der β-Strahlung der Radioaktivität als unzulänglich erscheinen:

1. Der Dunkelstrom ist an allen Alkalien meßbar, die Radioaktivität nur an Kalium und Rubidium.

2. Der Dunkelstrom erreicht Stromstärken von 10^{-11} Amp., die β-Strahlung der Alkalien nur solche von 10^{-15} Amp.

3. Der Dunkelstrom tritt nur bei den reinen Alkalimetallen auf, die β-Strahlung als Folge des radioaktiven Zerfalles auch an den Salzen der Alkalien.

Die Prüfung der Frage, ob der Dunkelstrom der β-Strahlung gleichzusetzen ist, war leicht durch Messung des Dunkelstromes bei Änderung der Temperatur durchzuführen, da die β-Strahlung als Folgeerscheinung der Radioaktivität absolut temperatur*un*abhängig sein muß. Zeigt dabei der Dunkelstrom irgendwelche Temperaturabhängigkeit, so kann er nicht auf die Radioaktivität der Elemente zurückgeführt werden und muß eine andere Erklärung erhalten.

Messung des Dunkelstromes in Abhängigkeit von der Temperatur.

a) *Zellenherstellung.* Die Alkalimetalle Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium sollten in eine Glaszelle so eingebettet werden, daß sie leicht auf die Temperatur der flüssigen Luft wie auf die des kochenden Wassers gebracht werden konnten.

Außerdem sollten die Alkalien von dem Elektronenauffänger vollständig umschlossen werden, um bei möglichst niedriger Spannung (2 Volt) eine Sättigung des Elektronenstromes zu erhalten. Dadurch sollte eine Stoßionisation etwa vorhandener Gasreste in der Zelle (bei höheren Temperaturen Alkalidämpfe selbst) von seiten der Dunkelstromelektronen vermieden werden, da diese das Meßergebnis in unkontrollierbarer Weise durch die dabei entstehenden zusätzlichen Ionenströme beeinflußt hätte. Außerdem konnte das Auffinden einer Sättigungskurve des Dunkelstromes als

[1]) N. R. Campbell u. A. Wood, Proc. Cambridge **14**, 15, 1906; **14**, 211, 1907; **14**, 557, 1908; **15**, 11, 1909. W. D. Harkins u. W. G. Guy, Proc. Nat. Acad. Amer. **11**, 628, 1925. — [2]) S. Fußnote 1 auf S. 63.

Beweisgrund gegen die radioaktive Herkunft gelten, da die radioaktiven Elektronen sich auf Grund ihrer hohen Durchdringungsfähigkeit (s. S. 64) von einem Feld von 2 Volt nicht beeinflussen lassen. So wurde der Untersuchungszelle die Form eines evakuierbaren Dewargefäßes gegeben, das innen zwei Silberniederschläge (s. Fig. 1) mit Pt-Durchschmelzungen

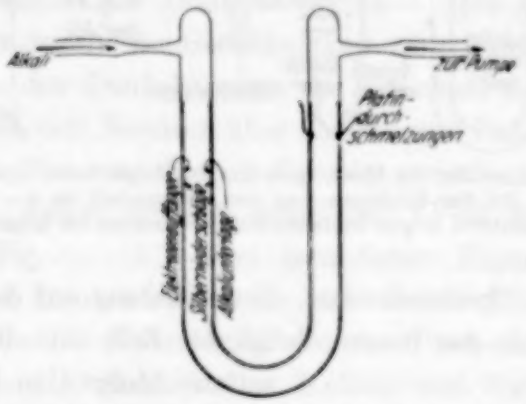


Fig. 1. Die Untersuchungszelle — in Form eines Dewargefäßes mit zwei Silberniederschlägen im Innern als Unterlage für das Alkalimetall und als Auffänger der Dunkelstromelektronen. Das unversilberte Glasstück zwischen den Niederschlägen dient als elektrisches Isolationsmaterial.

erhielt. Der eine (innere) Silberniederschlag diente als leitendes Unterlagematerial für die Alkalien und der andere als Elektronenauffänger. Das unversilberte Glasstück zwischen beiden sorgte für ihre elektrische Isolation gegeneinander.

Nach Evakuieren und mehrstündigem Ausheizen der Zelle bei 300° C wurden die Alkalimetalle nach viermaliger Vordestillation in die Zelle eingedampft. Damit sich nur der innere Belag der Zelle mit Alkali beschlug, geschah das Eindampfen in einem großen Ofen (300° C) bei dauernder Kühlung des Innenbelages mit fließendem Wasser (0° C). Die völlige Alkalifreiheit des äußeren Belages bestätigten die späteren Messungen, indem bei Polwechsel kein Rückstrom von der Auffängerschicht zur Alkalischicht zu bemerken war.

b) Durchführung der Messungen. Die Bestimmung des Dunkelstromes in Abhängigkeit von der Temperatur der Alkalien wurde als einfache Strommessung mit einem Lutz-Edelmann-Elektrometer in Verbindung mit quarzisolierten Kondensatoren und Hochohmwiderständen (nach Krüger) durchgeführt. Die Schaltung kennzeichnet Fig. 2 im einzelnen. Nach Aufnahme einer Stromspannungscharakteristik (Fig. 3) wurde bei Sättigungsspannung der Dunkelstrom gemessen. Durch Polwechsel an der Zelle mit Hilfe der eingezeichneten Wippe (Fig. 2) gelang es, den Dunkelstrom von Isolationsströmen zu trennen.

Die Temperatur der Alkalimetalle wurde durch Badflüssigkeiten aus Thermostaten kontinuierlich erhöht, die Bestimmung der Temperatur

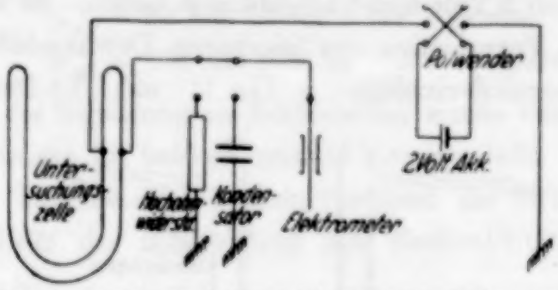


Fig. 2. Schaltskizze für die Messungen des Dunkelstromes. Die Wippe hatte den Zweck, den Pol der Stoßspannung am Alkalimetall zu wechseln, um den Dunkelstrom gegen Isolationsströme messen zu können.

geschah mit einem Thermoelement. Zur Kühlung auf die Temperatur der flüssigen Luft wurde das innere Gefäß der Zelle mit dieser gefüllt. Die untere Meßgrenze [festgelegt durch die Kapazität (12 cm) und die Voltempfindlichkeit (100 Skalenteile pro Volt)] des Elektrometers lag bei 10^{-15} Amp. Die in den Kurven der Fig. 4 unter 10^{-15} Amp. liegenden Meßpunkte sind geschätzt, die Kurven selbst wurden deshalb gestrichelt ausgeführt.

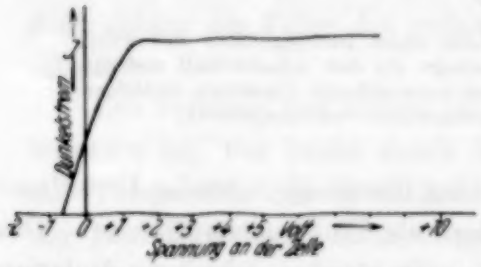


Fig. 3. Stromspannungscharakteristik für den Dunkelstrom in der Zelle der Fig. 1.

Es soll hervorgehoben werden, daß die Messungen des Dunkelstromes immer nur bis knapp über den Schmelzpunkt des jeweiligen Alkalimetalles

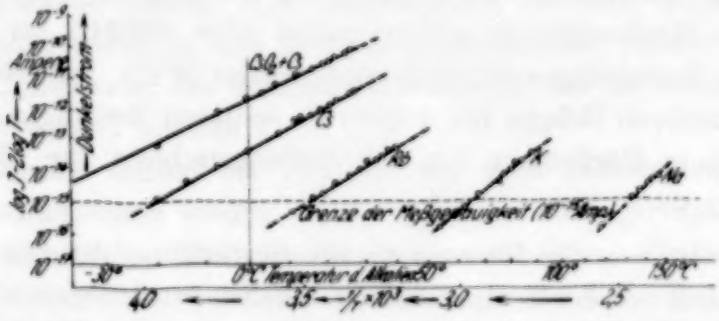


Fig. 4. Meßergebnisse. Die Kurven zeigen die Größe des Dunkelstromes in Abhängigkeit von der Temperatur der Alkalien. Auf der Abszisse ist die Funktion $1/T$, auf der Ordinate die Funktion $\log I - 2 \cdot \log T$ aufgetragen worden.

durchgeführt wurden. Dies geschah, um Alkalimetalldämpfe in der Zelle zu vermeiden, die sich sonst an der Auffängerschicht und dem Isolationsteil der Zelle niedergeschlagen und so die Messungen undurchführbar gestaltet hätten.

Diskussion der Ergebnisse.

Als Ergebnisse wurden gefunden:

1. Der Dunkelstrom in den Alkalizellen ist abhängig von der Temperatur. Bei Kühlung auf die Temperatur der flüssigen Luft kann an keinem Alkalimetall ein Dunkelstrom gemessen werden. Bei Erhöhung der Temperatur wächst der Dunkelstrom nach einer e-Funktion, wie die Kurven der Fig. 4 durch ihre Geradlinigkeit zum Ausdruck bringen.

2. Die Größe des Dunkelstromes der einzelnen Alkalien bei gleicher Temperatur wächst vom Natrium über Kalium und Rubidium zum Cäsium, also in senkrechter Richtung ihrer Stellung im periodischen System (Fig. 4).

3. Der Dunkelstrom erreicht schon bei 2 Volt Stoßspannung einen Sättigungswert (Fig. 3). Alle drei gefundenen Eigenschaften verbieten eine Deutung des Dunkelstromes als radioaktive β-Strahlung, da nach dem Vorhergesagten die β-Strahlung von der Temperatur nicht abhängig sein kann, und der Dunkelstrom bei Kalium und Rubidium größer sein müßte als bei Natrium und Cäsium. Außerdem erscheint das Auftreten einer Sättigungskurve unvereinbar mit der hohen Durchdringungsfähigkeit der β-Strahlung.

Vielmehr liegt es nahe, den Dunkelstrom mit einer Erscheinung zu vergleichen, bei der ebenfalls

Elektronen ohne Belichtung aus der Oberfläche treten,

die Größe des Elektronenstromes nach einer e-Funktion mit der Temperatur wie mit der Lage des Metalles senkrecht im periodischen System (innerhalb derselben Reihe) wächst und

ein Sättigungsstrom erreicht werden kann.

Alle diese Eigenschaften zeigt der Glühelektronenstrom.

Die Vermutung, daß der in den Alkalizellen auftretende Dunkelstrom vielleicht mit einem Glühelektronenstrom verglichen werden könnte, wurde zuerst von Elster und Geitel[1]), später auch von der Richardson-Schule[2]) ausgesprochen. Die Abhängigkeit des Glühelektronenstromes von der Temperatur des erwärmten Körpers und dessen Materialkonstanten gibt die Richardson-Gleichung wieder. Nach ihr ist der Glühelektronenstrom $J_{Gl} = A\,T^2 e^{-\frac{b}{kT}}$, worin A eine gaskinetisch gewonnene Konstante, T die absolute Temperatur, b die Austrittsarbeit der Elektronen aus der Oberfläche, k die Boltzmannsche Konstante bedeutet. Bei den geringen Temperaturen, bei denen beobachtet wurde, ändert der Faktor T^2 nicht die Gestalt der Kurve, kann also für unsere Diskussion vernachlässigt

[1]) J. Elster u. H. Geitel, Phys. ZS. **14**, 741, 1913. — [2]) H. F. A. Young, Proc. Roy. Soc. London (A) **104**, 611, 1923.

werden, zumal er auch noch nicht experimentell bewiesen ist und von einigen Forschern durch $\sqrt{T}$ ersetzt wird. Wesentlich ist die Temperaturabhängigkeit nach einer e-Funktion, wie sie sich auch in unseren Messungen des Dunkelstromes aufzeigt.

Wichtig für unsere Deutung des Dunkelstromes als Glühelektronenstrom erscheint noch die Austrittsarbeit (b) der Elektronen aus der Oberfläche. Gaskinetische und andere elektronentheoretische Betrachtungen lassen vermuten, daß diese Austrittsarbeit (b) energetisch gleich dem Lichtquant ($h\nu_0$) der langwelligen Grenze ($\lambda_0 = c/\nu_0$) bei der lichtelektrischen Elektronenauslösung zu setzen ist.

Die Richardson-Gleichung erhält nach Einsetzen des Wertes $h \cdot c/\lambda_0$ für b folgende Form:

$$J_{Gl.} = A\,T^2\,e^{-\frac{h \cdot c}{\lambda_0 \cdot k \cdot T}}.$$

Unsere Ergebnisse gestatten aus dieser Gleichung die lichtelektrisch langwellige Grenze (λ_0) zu errechnen, da $J_{Gl.}$ und T gemessen wurden.

Eine nachträgliche lichtelektrische Bestimmung des jeweiligen λ_0 mit Hilfe einer lichtelektrischen Ausbeutekurve an denselben Zellen ließ die langwellige Grenze (λ_0) fast in derselben Größe auffinden [s. Tabelle 1[1])]. Die errechneten Werte für λ_0 besaßen immer einen ungefähr 10% höheren Wert als die lichtelektrisch gemessenen, doch war bei beiden, was für unsere Deutung wichtig ist, der Gang vom Natrium über Kalium und Rubidium zu Cäsium der gleiche. Die gute Übereinstimmung unserer Meßergebnisse mit den theoretisch für den Glühelektroneneffekt zu erwartenden Ab-

Tabelle 1.

Gegenüberstellung der Werte für λ_0, die aus der Richardson-Gleichung unter Benutzung des Wertes: $A = 60{,}2$ und andererseits aus lichtelektrischen Ausbeutekurven experimentell gewonnen wurden.

Elemente	λ_0 glühelektrisch, aus der Richardson-Gleichung errechnet $A = 60{,}2$ $m\mu$	λ_0 lichtelektrisch, lichtelektrisch gewonnen aus Ausbeutekurven $m\mu$
Na	$\sim$ 700	$\sim$ 600
K	$\sim$ 850	$\sim$ 710
Rb	$\sim$ 1000	$\sim$ 815
Cs	$\sim$ 1150	$\sim$ 900

[1]) In den in Tabelle 1 wiedergegebenen Meßergebnissen nach weiteren Vergleichspunkten zwischen glühelektrischem und lichtelektrischem Effekt zu suchen (z. B. Bestimmung der Größe A in der Richardson-Gleichung), erscheint wegen des geringen benutzten Temperaturintervalls (max. 47° C) verfehlt. Wesentlich für diese Untersuchung ist lediglich das Anwachsen des Dunkelstromes mit der Temperatur.

hängigkeiten von der Temperatur und der lichtelektrischen langwelligen Grenze läßt uns die Deutung des Dunkelstromes als Glühelektronenstrom in der Tat als berechtigt erscheinen.

Zur weiteren Unterstützung dieser Anschauung wurden eine Magnesiumzelle und eine Cäsiumoxyd-Cäsium-Zelle untersucht. Während nach der lichtelektrisch gewonnenen langwelligen Grenze des Magnesiums bei 450 mμ ein meßbarer Dunkelstrom (10^{-15} Amp.) auf Grund der Richardson-Gleichung erst bei 300° C auftreten kann und auch erst bei dieser Temperatur gemessen wurde, konnte ein Dunkelstrom (10^{-14} Amp.) in der Cäsium-Oxydzelle schon bei — 50° C festgestellt werden. Dies entsprach wieder der Richardson-Gleichung und der lichtelektrischen langwelligen Grenze (an der Zelle selbst bestimmt zu 1250 mμ). Bei Zimmertemperatur besaß der Dunkelstrom in dieser Zelle die Größe von 10^{-11} Amp.

Der Verfasser glaubt, durch seine Versuche eine Deutung des in den Alkalizellen auftretenden Dunkelstromes als Glühelektronenstrom gegeben und damit auf Möglichkeiten hingewiesen zu haben, die den bei sensiblen Messungen störenden Dunkelstrom auszuschließen gestatten: je nach der Lage ihrer lichtelektrischen langwelligen Grenze müssen die Photozellen mehr oder weniger während der Messung gekühlt werden.

Mach unserer Anschauung müßten die Photozellen, um den Dunkelstrom in ihnen unter 10^{-15} Amp. zu halten,

bei hydrierter Kaliumfüllung	($\lambda_0 =$ 800 mμ)	auf	0° C,
„ Rubidiumfüllung	($\lambda_0 =$ 900 „)	„	0° C,
„ Cäsiumfüllung	($\lambda_0 =$ 1000 „)	„	— 30° C,
„ CsO_2—Cs-Füllung	($\lambda_0 =$ 1250 „)	„	— 50° C

gebracht werden.

Vielleicht bieten diese Ergebnisse auch die Möglichkeit, neue Glühelektronensender für technische Zwecke aufzufinden. Nachdem es bei der Entwicklung der Cäsiumzellen gelungen ist, das Cs in CsO_2 fest einzulagern, scheint die Anwendung solcher „Kunst"-Schichten für Glühelektronensender hier gegeben zu sein.

Die Untersuchungen gelangten im Institut für Strahlenforschung der Universität Berlin zur Ausführung. Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. Friedrich, gebührt für seine Unterstützung und seinen steten Rat geziemender Dank, ebenso der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften. Für besondere experimentelle Hilfe soll Herrn Werner Behrendt gedankt werden.

Berlin, Institut für Strahlenforschung der Universität.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Reichsuniversität Utrecht.)

Bemerkung zu der Arbeit von L. Farkas und S. Levy: „Messung der Intensitätsverteilung und Breite von prädissoziierenden Linien des AlH-Moleküls." II.

Von **H. C. Burger** und **P. H. van Cittert** in Utrecht.

(Eingegangen am 25. Juni 1934.)

In der oben angezogenen Arbeit[1]) teilten die Verfasser Breitemessungen von Bandenlinien mit, ohne anzugeben, ob einem etwaigen Einfluß des Spektralapparats Rechnung getragen war. Wir glaubten, daß es möglich wäre, die von ihnen gefundenen Verbreiterungen auf einen Apparateinfluß zurückzuführen und teilten den Herren Farkas und Levy brieflich unsere Bedenken mit. Darauf schrieb uns Herr Levy:

„Mit Ihrer Bemerkung wegen der nötigen Korrektion bei der Bestimmung der wahren Linienbreite haben Sie natürlich ganz recht. Wir konnten aber die Korrektion nicht anbringen, weder graphisch, wie z. B. bei Ladenburg und Levy, ZS. f. Phys. **65**, 189, 1930, noch rechnerisch nach Ihrer Arbeit, ZS. f. Phys. **44**, weil uns der genaue Wert des effektiven Reflexionskoeffizienten unbekannt war."

Wir veröffentlichten deshalb unsere Bemerkung[2]). Jetzt aber teilen die Verfasser mit, daß sie nur der Kürze halber die Diskussion des Apparateinflusses fortgelassen hätten, und geben diese jetzt ausführlich an[3]). Den Widerspruch zwischen der brieflichen Mitteilung und der zweiten Veröffentlichung vermögen wir nicht zu lösen. Weil aber die Herren Farkas und Levy einverstanden sind, daß bei Breitemessungen von Spektrallinien neben den „physikalischen" Ursachen der Apparateinfluß eine Rolle spielen kann und deshalb nicht vergessen werden darf, ist eine weitere Diskussion überflüssig.

---

[1]) L. Farkas u. S. Levy, ZS. f. Phys. **84**, 195, 1933. — [2]) H. C. Burger u. P. H. van Cittert, ebenda **87**, 545, 1934. — [3]) L. Farkas u. S. Levy, ebenda **89**, 256, 1934.

Untersuchungen an Ionisationskammern und Feststellung von Strahlen definierter kurzer Reichweite.

Von **G. Dieck** in Halle a. d. S.[1]).

Mit 18 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Mai 1934.)

Es werden Ionisationskammern aus verschiedenen Materialien an Hand einer sehr umfangreichen Statistik von 250000 Teilchen nach drei Gesichtspunkten hin untersucht: Der natürliche Gehalt des Kammermaterials an radioaktiven Substanzen, die zusätzliche Verseuchung und schließlich die von H. Ziegert vermutete Strahlung mit kleinen Ionenmengen. — Zunächst wird ein Verfahren angegeben, um die äußere radioaktive Verseuchung weitgehend zu verringern. Dann wird der Einfluß des Materials (Kammern aus verschiedenen Kupfersorten und aus Gold) auf die Größe und Zahl der Teilchen festgestellt. Endlich gelingt es, drei neue Strahlungen mit definierten Ionenmengen festzustellen, von denen zwei als α-Strahlen mit kurzer Reichweite (1,5 und 0,9 cm), die dritte aber als H-Strahlung gedeutet wird, als deren Ursache Neutronen angenommen werden, die aus dem umgebenden Panzer durch die Ultrastrahlung ausgelöst werden.

1. Einführung. Bei der Untersuchung von α-Strahlern oder bei Atomzertrümmerungsarbeiten ist die Genauigkeit der Ionisationsmessungen durch die radioaktive Verseuchung der Apparate begrenzt, in denen die zu untersuchende Strahlung wirksam wird. Es treten neben einer annähernd gleichmäßigen β- und γ-Ionisation größere, stoßartig verlaufende Ionisationsvorgänge auf, wie sie beim Durchgang von α-Strahlen oder H-Teilchen beobachtet werden. Diese fast unvermeidlichen Ionisationsvorgänge bringen in die Meßergebnisse ein starkes Unsicherheitsmoment, falls sie nicht geklärt sind. Arbeiten von G. Hoffmann[2]) [3]) und I. A. Bearden[4]) und anderen stellten sich die Klärung dieser Frage zur Aufgabe, ohne jedoch zu einer endgültigen Lösung zu kommen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich daher mit dieser radioaktiven Verseuchung. Es wird die Verseuchung von Ionisationskammern mit Hilfe des Hoffmannschen Duanten-Elektrometers untersucht. Der leitende Gedankengang ist dabei folgender:

---

[1]) Siehe auch G. Dieck, Nachweis von zwei neuen α-Strahlern und einer neuen definierten Strahlung unbekannter Herkunft. Naturwissensch. **21**, 896, 1933, und Druckfehlerberichtigung dazu Naturwissensch. **22**, 16, 1934. — [2]) G. Hoffmann, ZS. f. Phys. **25**, 177, 1924. — [3]) G. Hoffmann, Elster-Geitel-Festschrift 1915, S. 435. — [4]) I. A. Bearden, Rev. Scient. Instr. **4**, 271, 1933.

Die Verseuchungsstrahlung wird nach ihrer Ionenmenge und der Zahl der wirksamen Verseuchungsteilchen analysiert. Dabei ergeben sich verschiedene Fragen:

1. Welches sind die Ursachen der radioaktiven Verseuchung?

2. Läßt sich mit irgendwelchen Methoden eine wesentliche Verringerung der Verseuchung erreichen?

3. Läßt sich über die Art der Verseuchung irgend etwas allgemein Gültiges sagen, oder ist sie nur das Produkt von Zufälligkeiten?

Zur Klärung dieser letzten Frage führt folgender Gedankengang:

a) Da es sich hier um eine große Zahl zeitlich aufeinanderfolgender Einzeleffekte handelt, sind die folgenden Fragen nur statistisch zu beantworten.

b) Bei welcher Kammerspannung sind die Ionenmengen der gemessenen Einzeleffekte, Stoßgrößen genannt, reell, und wird für alle Stoßgrößen die Sättigung gleichzeitig erreicht?

c) Werden die Stoßgrößen durch Änderung der Füllgase in der Kammer beeinflußt und in welchem Sinne?

d) Liegen die die Ionenmenge verursachenden Strahlen mit ihrer ganzen Reichweite in der verwandten Ionisationskammer, oder ist ihre Reichweite größer?

e) Weist die beobachtete Strahlung in einer Kammer aus demselben Baumaterial, aber von anderer Herkunft Gemeinsames auf?

A. Die Versuchsanordnung.

2. Meßinstrument und Ionisationskammer. Als Meßinstrument diente das Hoffmannsche Vakuumduantenelektrometer, das hier nur bis zu einer Empfindlichkeit von 10000 Quanten ausgenutzt werden konnte, wie in Abschnitt 6 gezeigt wird. Die stabile Bauart dieses Instruments gestattet es, die Ionisationskammer unmittelbar auf das Instrument aufzusetzen und so die denkbar kürzeste Verbindung dieser beiden Teile herzustellen, die außerdem noch gegen Störungen von außen her dadurch geschützt ist, daß die Verbindungsleitung in einem geerdeten und evakuierten Zwischenstück liegt. Die eigentliche Versuchsanordnung war eine Ionisationskammer der von H. Ziegert[1]) beschriebenen Bauweise: Ein Messingteller wurde durch eine darüber gesetzte Kupferhaube zu einer stabilen Druckbombe von 1,5 Liter Inhalt gestaltet. Ein Schlauchansatz in dem Teller und ein ebensolcher am oberen Teil der Haube gestattete bei Verwendung verschiedener Gase und Drucke einen Spülstrom durch die Bombe zu leiten. In dieser

[1]) H. Ziegert, ZS. f. Phys. **46**, 668, 1928.

Druckbombe befand sich die eigentliche Ionisationskammer, die durch einen Kreisring aus Hartgummi von dem geerdeten Teller getrennt war. Die Kammer hatte die Gestalt einer Hohlkugel vom inneren Radius 3,9 cm. Die nähere Beschreibung der Kammern findet sich in den Abschnitten 8 bis 10. Die Kugel selbst war zugleich der Träger der Spannung, die die Ionenabscheidung bewirkte. In die Kugel ragte von unten her durch eine

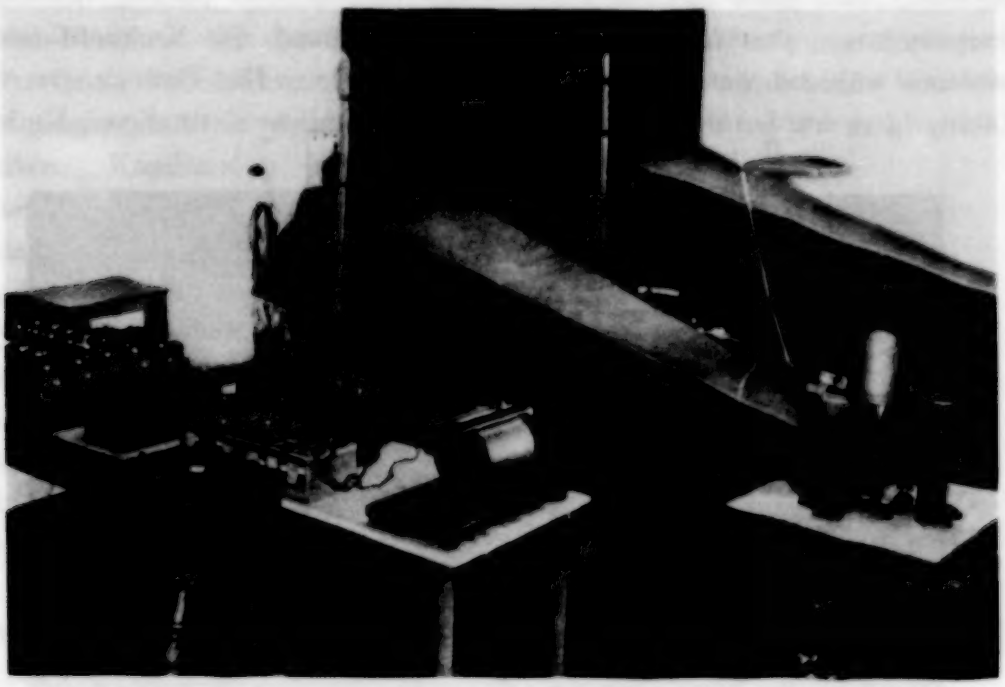


Fig. 1. Ansicht der Apparatur *ohne* Panzer.

Bohrung der Auffänger, der mit einer Bernsteinisolierung durch den Messingteller geführt und auf die beschriebene Weise mit dem System des Elektrometers verbunden war. Der Bernstein war durch eine geerdete Messingkappe abgedeckt, die so weit nach oben heraufgeführt war, daß der untere Teil der Kugel noch in sie hineinragte, der Auffänger also immer ein definiertes Potential in seiner Umgebung vorfand. In derselben Bohrung der Kugel mündete außerdem noch eine feine Glasdüse, die mit ihrem anderen Ende in den Schlauchansatz des Tellers eingekittet war. Die Durchführung der Kammerspannung durch den Teller geschah mittels eines Hartgummiisolators. Zur Reduzierung des Elektrometerganges infolge der Umgebungsstrahlung wurde die Bombe samt Elektrometer von einem auf allen Seiten mindestens 12 cm starken Panzer aus Eisen, Zink, Kupfer und Blei umgeben. Der im Kopf des Elektrometers eingebaute Influenzierungsring lag an dem Reiter einer Kompensationswalze (im Hintergrund von Fig. 2) der schon

mehrfach beschriebenen Bauart. Die Walze war von einem Glaskasten umgeben, um eine Verstaubung und damit unsichere Kontakte zu vermeiden, weil diese die Rauheit des konstanten Elektrometerganges vergrößerten. Der Walzenwiderstand betrug 530 Ohm, die Abweichung der einzelnen Windungen voneinander höchstens 2 pro Mille. Die Eichung des Elektrometers wurde nach der Influenzierungsmethode mit Hilfe einer 10 Ohm-Normale und eines 10 Ohm-Universalinstruments von Siemens & Halske vorgenommen, das nachher auch zur Bestimmung des Kompensationsstromes während der Messungen benutzt wurde. Die Bewegungen des Lichtzeigers wurden durch eine Registrierwalze mit zweistündigem Umlauf

Fig. 2. Gesamtansicht der Apparatur.

bei einer nutzbaren Länge des Umfangs von 496 mm photographisch verfolgt. Auch die Eichung geschah zur Ausschaltung von Fehlern photographisch.

3. Zusatzvorrichtung zur Druckregulierung (Fig. 3). Aus im Abschnitt 5 zu erörternden Gründen mußte ein ständiger Gasstrom von 1,5 Liter pro Stunde durch die Bombe gehen. Andererseits waren aber Messungen bei Unterdruck nötig. Deshalb wurde eine Einrichtung benutzt, die gestattete, trotz dieses ständigen Gasstromes einen konstanten Unterdruck zu halten. Die Druckflasche *a* ließ mittels eines Reduzierventils *b* durch einen kurzen Druckschlauch auf eine Kapillare *c* einen Überdruck wirken, so daß die

Gefahr eines unbemerkten Zutritts der Außenluft nicht bestand. Jenseits der Kapillare war die Meßbombe *d* angeschlossen. Nach Austritt des Gases aus dieser Bombe sorgten ein T-Stück und Glasleitungen mit größerer lichter Weite dafür, daß das hier angeschlossene Quecksilbermanometer *e* (in der Mitte von Fig. 2 sichtbar) den statischen und nicht den Strömungsunterdruck anzeigte. Auf der anderen Seite des T-Stückes führte ebenfalls ein stärkeres Glasrohr zu einer Glasflasche *f* (in Fig. 2 links) von etwa 5 Liter Inhalt. Diese Flasche sollte das Volumen der Bombe vergrößern, um etwa doch auftretende Druckschwankungen weniger wirksam zu machen. Von hier aus ging es dann durch eine weitere Kapillare *g* und einen Glashahn *h* in die Flasche *i* (Fig. 2, Mitte), die als Puffergefäß zwischen der Apparatur und der Ölluftpumpe diente. In diesem Gefäß tauchte das von dem Glashahn *h* kommende Rohr mit seiner ausgezogenen Spitze in Vakuumpumpenöl, so daß man den Gasstrom beobachten konnte. Die Arbeitsweise war die, daß man zur Grobeinstellung der Strömungsgeschwindigkeit die Kapillare *c* entsprechend einfallen ließ. Mit Hilfe des Hahns *h* und des Reduzierventils *b* wurde dann die Stärke des Stromes auf 1,5 Liter pro Stunde — erkennbar an den aufsteigenden Gasblasen in der Flasche *i* — so einreguliert, daß in der Meßbombe der erforderliche Unterdruck erhalten blieb.

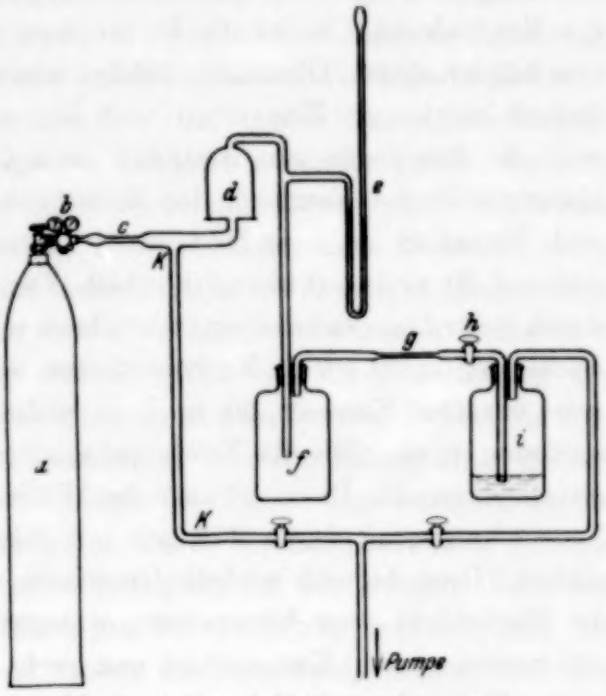


Fig. 3. Skizze der Unterdruckeinrichtung.

Um das Eindringen von Außenluft in die unter Unterdruck stehenden Apparaturteile zu verhindern, wurden sämtliche Verbindungen mit Schellack oder Pizein gedichtet.

B. Die radioaktive Verseuchung von Ionisationskammern.

4. Der Einfluß des Kammermaterials. Durch den Gehalt der Atmosphären an fein verteilten radioaktiven Substanzen, vor allem aber durch den Emanationsgehalt der Luft und ihrer sich überall niederschlagenden

Folgeprodukte werden alle Gegenstände mehr oder weniger stark verseucht. Für den Grad der Verseuchung eines bestimmten Materials sind zwei Faktoren maßgebend:

a) Die Oberfläche des Materials.

b) Die Vorgeschichte des Materials.

4a. Die Oberfläche des Materials. Unter der Voraussetzung eines gleichmäßig verseuchenden Einflusses, z. B. bei gleich langer Exposition in derselben verseuchenden Luft, ist nach den bisherigen Erfahrungen die Verseuchung eines Materials um so geringer, je glatter die natürliche Oberfläche des Materials ist. So ist die Verseuchung von Walzstahl geringer als die von Kupfer, dessen Oberfläche infolge seiner Weichheit unregelmäßiger ist; deshalb zeigt auch Zinn einen noch höheren Verseuchungsgrad. So sind wohl die Messungen von Bearden (a. a. O.) zu deuten. Die gleiche Erklärung läßt der Vergleich der Messungen an Glas von G. Hoffmann[1]) und Bearden zu. G. Hoffmann bekommt nur 0,09 Teilchen/cm²/*h*, während Bearden 0.16/cm²/h erhält. Der Unterschied wird hervorgerufen durch Beardens Behandlung des Glases mit Flußsäure, wodurch die Oberfläche aufgerauht wird. Noch deutlicher wird das durch die Untersuchung einer berußten Kammer, die im hiesigen Institut außerordentlich hohe Verseuchung ergab. Dieselbe Erfahrung machte auch Bearden, der 3 Teilchen pro cm²/h angibt. Damit ist auch das Mißlingen des Versuchs, einen *geringen* Verseuchungsgrad durch Abätzen mit Säuren noch stärker zu drücken, erklärt. Denn dadurch wird die Oberfläche nur noch mehr aufgerauht, und die Möglichkeit einer Verseuchung während der Behandlung bis zum Zusammensetzen der Kammer ist erst recht gegeben. Nur bei vorheriger *starker* Verseuchung half das Abätzen bis zu einem gewissen Grad. Das Ausglühen war nur bei stärkeren Metallstücken zweckmäßig, da bei Blechkammern die Oberfläche leicht Risse bekommt. War das aber erst einmal geschehen, so war jeder weitere Versuch einer Entseuchung zwecklos. Es half dann nur noch das Auswechseln des betreffenden Wandstückes gegen ein anderes.

4b. Die Vorgeschichte des Materials. Die Verschiedenartigkeit der Verseuchung *desselben* Materials ist von seiner Vorgeschichte abhängig. Hat das Material längere Zeit an der Luft gestanden, so steigt die Verseuchung stark an. Das gilt sowohl für das Kammermaterial selbst, als auch für die Putzmittel, mit denen eine Kammer bearbeitet wird. Wird z. B. nach dem

[1]) G. Hoffmann, Elster-Geitel-Festschrift 1915. S. 435.

Abdrehen einer Kammerwand diese noch mit Kreide poliert oder mit Sandpapier abgerieben, so kann man sicher mit einer höheren Verseuchung als vorher rechnen, falls das Putzmaterial nicht ausnahmsweise bis zur Benutzung durch eine Verpackung vor verseuchenden Einflüssen der Luft geschützt war. Dasselbe gilt für den zu dieser Arbeit als Putzmaterial verwandten „Globus-Putzextrakt" (vgl. Abschnitt 5). Nur eine Dose mit sehr fest schließendem Deckel bot Gewähr, daß ihr Inhalt nach seiner Herstellung nicht mit der Luft in Berührung gekommen war. Wollte man den Inhalt einer schon benutzten Dose zum zweitenmal verwenden, so führte das stets zu einem Mißerfolg, da der Putzextrakt durch den Luftzutritt während der ersten Benutzung schon zu stark verseucht wurde. Eine ähnliche Erfahrung machte ja auch Bearden mit einer schon angebrauchten Flasche Zeichentinte im Gegensatz zu einer frischen Flasche. Auch Säuren, die längere Zeit bei dem Händler in einem großen Behälter gestanden haben, der zum Einzelverkauf oft geöffnet wird, sind meist schon verseucht. Weiterhin wird fast immer das elektrolytische Niederschlagen eines Materials einen unerwünschten Verseuchungsgrad liefern, da ja die Lösungen längere Zeit mit der Luft, und zwar mit der fast stets höher verseuchten Zimmerluft unserer Institute in Berührung stehen. Wie weit die Verseuchung der Zimmerluft gehen kann, zeigte eine Messung in dem Zimmer, in dem die vorliegenden Messungen anfangs vorgenommen wurden: Infolge einer geringfügigen Undichtigkeit der Bombe saugte die Pumpe nur wenige Stunden hindurch eine kleine Menge Zimmerluft durch die Kammer. Das genügte schon, um die Verseuchung, die ursprünglich für die gesamte Kammeroberfläche von 192 cm^2 20 Teilchen pro Stunde betrug, auf eine mit der benutzten Apparatur nicht mehr sauber meßbare Zahl, nämlich auf über 200 Teilchen pro Stunde, schnellen zu lassen. Ein starker Gasstrom ließ dann zwar den Wert wieder erheblich sinken, doch nicht unter 80 Teilchen pro Stunde und Oberfläche. Erst das in Abschnitt 5 beschriebene Verfahren ergab wieder etwa 30 Teilchen pro Stunde. Der Ausgangswert konnte aber nicht wieder erreicht werden. Das stimmt mit den Erfahrungen von Bearden überein, der dasselbe an Stahl beobachtete. Verfasser mußte diesen Vorgang aber an Kupferkammern mehrfach feststellen, so daß die Vermutung Beardens, daß Stahl damit eine Besonderheit zeigt, nicht zutreffend ist. Der Grund wird darin zu suchen sein, daß man mit jedem Putzverfahren die Kammer immer nur obertlächlich reinigen kann, tiefere Poren in der Kammerwand aber nicht erreicht. Es hilft dann nur das Schaffen einer völlig neuen Oberfläche durch erneutes Abdrehen der Kammer, wobei sich allerdings die Kammerdimensionen ändern.

5. Ein bewährtes Entseuchungsverfahren. Für die vorliegende Arbeit war es erforderlich, über Monate hinweg in der Ionisationskammer denselben Verseuchungsgrad zu halten. Dazu wurde folgendes Verfahren benutzt: Die Bombe wurde prinzipiell nur außerhalb des Instituts geöffnet, meist in dem am Institut liegenden Garten oder auf dem Dach des Hauses. Ein Unterschied infolge der Beschaffenheit des Gartenbodens und der Luft ließ sich nicht feststellen. Das Entseuchen der Kammer gelang, wenn der Erdboden trocken war oder nach mehrtägigem Regen. Auch seit einigen

Fig. 4. Die Kupferdrahtkammer.

Tagen hartgefrorener Boden ohne Schneedecke gab keine Veränderung. Das zum Putzen und Zusammensetzen nötige Werkzeug wurde zu anderen Zwecken nicht benutzt, in einem ständig geschlossenen Kasten aufbewahrt, vor Gebrauch ausgeglüht und in frischem Spiritus abgeschreckt. Während des Putzens und Zusammensetzens der Kammer, das immer etwa 2 Stunden dauerte, wurden die Hände mehrmals unter Verwendung von viel Seife gewaschen, um die an einer Stelle heruntergeriebenen aktiven Substanzen nicht auf andere Kammerteile zu übertragen. Zum Putzen wurde chemisch reiner Verbandmull benutzt, der — in einzelne kleine Stücke zerschnitten — immer nach wenigen Augenblicken erneuert werden konnte. Als Putzmittel diente „Globus-Putzextrakt", eine Paste der Chemischen Fabriken Fritz Schulz jun., Leipzig[1]). Andere Putzmittel wurden nicht versucht, da sich

[1]) Der Firma Fritz Schulz jun., A.-G., Leipzig, Chemische Fabriken, sei in diesem Zusammenhang für ihre freundlichen Auskünfte gedankt, vor allem aber

der gewünschte Erfolg schon bei diesem Mittel einstellte. Daß der Effekt überhaupt auftritt, ist an sich nicht vorauszusetzen, da ja infolge seiner Zusammensetzung jeder Putzextrakt radioaktiv völlig undefiniert ist. Die radioaktive Beimengung, die nach dem beobachteten Effekt äußerst gering sein muß, kann nur rein zufällig so niedrig sein.

Die entseuchende Wirkung dieses und anderer pastenartiger Putzmittel kommt wohl dadurch zustande, daß die Poren in den Kammerwänden, die nach Abschnitt 4a als Hauptträger der Verseuchung anzusprechen sind, durch die Paste verschlossen werden, so daß die ausgesandten α-Teilchen so weit abgebremst werden, daß ihre Restionisation unterhalb der Empfindlichkeitsgrenze der Meßanordnung liegt. Wenigstens scheint eine bei Unterdruck aufgenommene Kurve darauf hinzudeuten. Kurve 12 in Fig. 10 wurde unter sonst gleichen Bedingungen wie Kurve 10 aufgenommen, nur war statt des Normaldrucks der Kammerdruck für Kurve 12 auf 570 mm Hg reduziert. Das Ergebnis war eine völlig abweichende Stoßverteilung. Dieselbe Beobachtung wurde an einer anderen Meßreihe gemacht, bei der mit CO_2 und mit N_2 in 48 stündigem Wechsel gearbeitet wurde, um etwaige Veränderungen in der Zusammensetzung der Verseuchung während der Meßdauer von 14 Tagen zu eliminieren. Bei jedem Gaswechsel wurde die Kammer evakuiert, um das vorhergehende Füllgas einwandfrei zu entfernen. Die Registrierungen ergaben aber eine von allen früheren Kurven abweichende Stoßverteilung bei Übereinstimmung miteinander. Die Erklärung für diese Abweichungen ist wohl darin zu suchen, daß von den Lufteinschlüssen in den Poren die abbremsende Putzpomadeschicht mehr oder weniger stark durch das Auspumpen herausgedrückt wurde und die aus den Poren ausgesandten α-Teilchen somit in völlig undefinierbarer Weise in der Ionisationskammer wirksam wurden. Deshalb wurde beim Putzen kein Wert auf die vielfach empfohlene Hochglanzpolitur der Kammerwände gelegt, sondern vielmehr eine starke Schicht Putzpomade aufgetragen, die dann nur so weit wieder heruntergerieben wurde, bis der Verbandmullappen nicht mehr von ihr gefärbt wurde. Späterhin wurde das Putzen überhaupt unterlassen und dafür die wirksame Metalloberfläche durch die Verwendung der kürzlich von Bearden (a. a. O.) erwähnten, von G. Hoffmann zuerst angegebenen[1]) und im großen Maßstab[2]) gebrauchten Drahtkäfige als Ionisationskammern

für die kostenlose Überlassung von kleinen Dosen ihres Putzextrakts, so daß die Garantie bestand, daß dieser nach der Herstellung nicht mehr unnötig mit der Luft in Berührung kam und verseucht wurde.

[1]) G. Hoffmann, Ann. d. Phys. (4) **62**, 738, 1920. — [2]) G. Hoffmann, Gerlands Beitr. z. Geophys. **20**, 12, 1928.

herabgesetzt (vgl. Abschnitt 9, 10 und Fig. 4). Als wesentlich stellte sich ferner heraus, daß nicht nur die Ionisationskammer selbst, sondern auch die sie umgebende Bombe möglichst weitgehend entseucht wurde. Andernfalls stieg die Verseuchung der Kammer bald wieder an. Sehr wichtig war vor allem die Führung des Gasstromes innerhalb der Bombe. Erst durch die unmittelbar Einleitung des frischen Gasstromes in die Kammer, ohne vorher den umgebenden Bombenraum zu berühren, wurde eine Konstanz der Verseuchung bis zu 6 Wochen erreicht.

Bei der Einstellung des Gasstromes erwies es sich als günstig, seine Größe so zu wählen, daß der Inhalt der Bombe etwa in einer Stunde erneuert wurde. Ein geringerer Strom ließ die Verseuchung ansteigen. Zu beachten war auch die Sauberkeit der Zuleitungen für die Spülgase. Da es sich herausstellte, daß auch noch nicht benutzter Gummi sehr oft stark aktiv sein kann, wurden nur an unbedingt nötigen Stellen möglichst kurze Druckschlauchstücke von wenigen Zentimeter Länge verwandt und auch diese erst vorher sorgfältig mit Alkohol ausgespült. Alle übrigen Zuleitungen bestanden aus Glasrohr, das vorher mit HNO_3 und Alkohol gereinigt wurde.

Unter Berücksichtigung aller dieser Maßregeln gelang es, die Verseuchung ganz erheblich herabzudrücken und vor allem auf einem sehr niedrigen Wert längere Zeit zu halten. Der niedrigste überhaupt erreichte Wert ließ sich leider nur über 10 Stunden konstant erhalten. Später stieg er dann langsam an. Er betrug 10,2 Teilchen pro Stunde in einer Kugel von 192 cm^2 Oberfläche. Das entspricht einem Wert von 0,053 Teilchen pro cm^2/h und kommt dem Wert von Bearden (a. a. O.) von 0,05 Teilchen pro cm^2/h für *Messing* sehr nahe, während er den Wert für *Kupfer* von 0,08 Teilchen/cm^2/h bei Bearden fast um zwei Drittel unterschreitet. Auch H. Ziegert (a. a. O.) erreichte 0,06 Teilchen/cm^2/h. Ein Vergleich beider Messungen ist möglich, obwohl die von Bearden in N_2, die in dieser Arbeit aber in CO_2 vorgenommen wurde, da sowohl Bearden wie auch Verfasser keinen merkbaren Unterschied in der Teilchenzahl beider Gase außerhalb der statistischen Schwankung feststellen konnten. Der niedrigste über *drei Wochen* gehaltene Wert war 15,8 Teilchen pro Stunde aus der Gesamtkammer, d. h. 0,08 Teilchen/cm^2/h, also dem Wert von Bearden entsprechend.

C. Die Messungen.

6. Empfindlichkeit der Apparatur und Auswertung der Registrierungen. Bei allen Registrierungen wurde eine Empfindlichkeit von etwa 10000 Elementarquanten pro 1 mm auf der Registrierwalze benutzt. Eine größere

Empfindlichkeit war deshalb nicht anwendbar, weil dadurch die Ausschläge des Elektrometerzeigers so groß geworden wären, daß infolgedessen der notwendige Schwankungsbereich des Lichtzeigers, der durch die Ausschläge einerseits und die Kompensation andererseits bedingt ist, bei längerer Registrierung viel größer als die Breite des photographischen Registrierpapiers geworden wäre. Somit hätte die Apparatur einen großen Teil der gemessenen Stöße gar nicht registrieren können. Auch so machte sich schon bei den späteren Messungen mit stärkerer Verseuchung (etwa 100 Teilchen pro Stunde und Kammeroberfläche) Tag und Nacht ein ständiges Nachregulieren des Kompensationsstromes nötig, um die Differenz zwischen auftretenden und registrierten Effekten möglichst klein zu halten. Denn nach Abschnitt 7 waren für eine einzelne Stoßgrößenverteilungskurve etwa 4000 bis 5000 einzelne Stöße erforderlich. Deshalb mußten die Pausen zwischen den einzelnen Störungen in der Verseuchung möglichst ausgenutzt werden. Im ganzen wurden nach den Forderungen des Abschnittes 7 etwa 250000 einzelne Teilchen registriert, von denen als brauchbar nur solche Kurven ausgewählt wurden, die ohne Pausen und Störungen an demselben Kammermaterial unter sämtlichen notwendigen Variationen von Spannung, Druck und Gasart aufgenommen werden konnten.

7. *Einfluß des Umfangs der Statistik auf ihre Genauigkeit.* Wie H. Ziegert (a. a. O.) erwähnt, sind drei Forderungen zu erfüllen, falls eine Statistik Anspruch auf Genauigkeit erheben will.

1. Das Beobachtungsmaterial soll möglichst umfangreich sein.

2. Die Einordnung in Größenklassen nach Ionenmengen hat folgendermaßen zu erfolgen:

a) Es ist die Bildung möglichst kleiner Klassen zu erstreben.

b) Eine möglichst hohe Besetzung der Einzelklassen bei Bildung vieler Klassen ist erforderlich.

3. Die verwandten Stoßlängen müssen objektiv bekannt sein.

Zu 1. Die in dieser Arbeit veröffentlichten Kurven enthalten ein ausgesuchtes (Abschnitt 6) Material von rund 90000 Teilchen. Zu jeder der Kurven wurden — soweit nicht anderes angegeben — mindestens 4000 Einzeleffekte registriert.

Zu 2. Die Gruppeneinteilung nimmt man am besten so vor, daß man als Einheit der Gruppe 1mm Ausschlag auf der Registrierung wählt. Ein kleinerer Maßstab[1]) ist kaum anwendbar, da der Untergrund der unvermeidlichen β- und γ-Ionisation eine größere Genauigkeit der Auswertung

[1]) H. Ziegert, a. a. O.

nicht zuläßt. Auch läßt die Einteilung in Gruppen kleineren Umfangs die wirklich vorhandenen Erscheinungen in einer Fülle unbestimmter Einzelheiten vergehen. Es wurde darauf geachtet, daß jede der zur Diskussion stehenden Größenklassen nicht unter 100, meistens sogar gegen 200 Einzeleffekte umfaßte.

Zu 3. Eine nahezu objektive Messung der Stoßgrößen ist durch eine schon mehrfach beschriebene[1]) Spezialmeßmaschine gegeben. Diese Maschine gestattet zwar eine Meßgenauigkeit von $^1/_{10}$ mm. Doch ist zu berücksichtigen (vgl. Abschnitt 7 zu 2), daß die Registrierungen die Ausnutzung dieser Genauigkeit gar nicht zulassen. Die Ausmessung geschieht in der Weise, daß man von einer gedachten Tangente an den unteren Rand der durch den normalen Elektrometergang auf dem Papier hervorgerufenen Schwärzung *vor* dem zu messenden Stoß bis zu einer ebensolchen Tangente *nach* dem Stoß mißt (vgl. Fig. 5). Auf diese Weise berücksichtigt man gleichzeitig den Elektrometergang während der Einstellzeit (12 Sekunden) des Elektrometers, der bei stärkerer Verseuchung recht hoch sein kann. Zu beachten ist bei diesen Auswertungen noch die Gefahr, kleine Teilchen zu kurz, große aber zu lang zu messen, die sich jedoch bei einiger Vorsicht umgehen läßt.

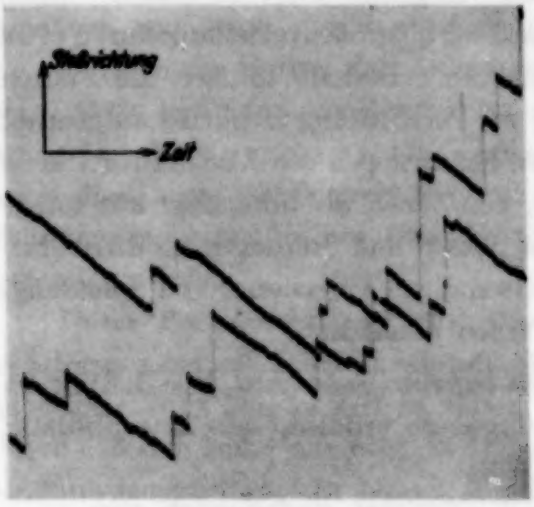


Fig. 5. Ein Registrierstreifen mit eingezeichneten Auswertungstangenten.

Theoretisch ist sehr schwer etwas über den Einfluß des Umfangs der Statistik auszusagen, da abgesehen von der statistischen Schwankung der Teilchengröße noch ein unbekannter Fehler beim Ausmessen der einzelnen Teilchen durch die unvermeidliche Rauhigkeit des normalen Ganges der Registrierung infolge der β- und γ-Ionisation hinzukommt.

Um trotzdem ein sicheres Bild von der Genauigkeit einer Statistik dieser Art zu erhalten, wurden zwei Meßreihen mit verschieden starker Verseuchung durchgeführt. In Fig. 6 findet sich eine fortlaufende Statistik bis zu 3000 Teilchen bei einer durchschnittlichen Verseuchung von

[1]) Zuerst G. Hoffmann, Phys. ZS. **28**, 729, 1927.

0,082 Teilchen/cm²/h. Kurve 1 zeigt eine Statistik über 550 Teilchen. Auffällig ist der scheinbar recht ruhige Verlauf der Kurve, der auf eine ausreichende Statistik hinzudeuten scheint. Und doch sind die ausgeprägten Maxima

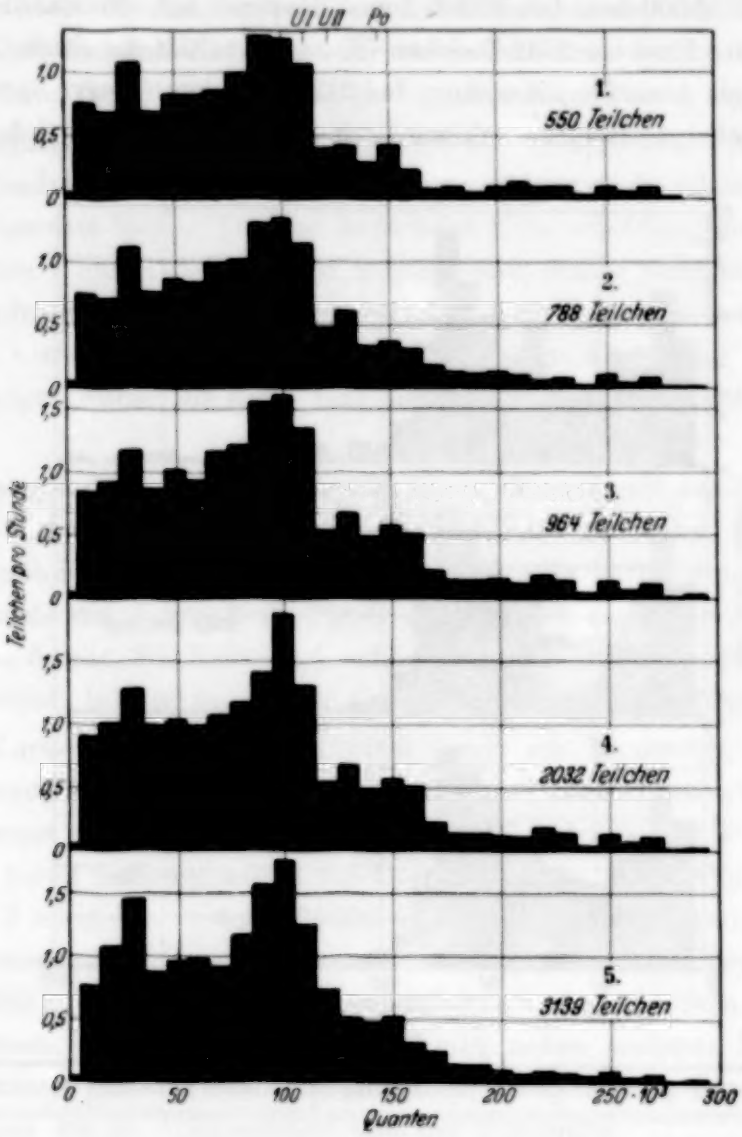


Fig. 6.

Kurve	Kammer	Volt	Gas	mm Hg	Teilchen pro Std.	Gesamtteilchenzahl
1	Cu-Blech	50	CO_2	760	13,1	550
2	"	50	CO_2	760	14,0	788
3	"	50	CO_2	760	16,9	954
4	"	50	CO_2	760	17,1	2032
5	"	50	CO_2	760	15,8	3139

bei 15000 und bei 135000 Quanten nicht reell, wie man an der endgültigen Kurve 5 mit 3139 Teilchen erkennt. Ebenso verschiebt sich das Maximum bei 95000 Quanten bei umfangreicher Statistik. Auch eine Statistik über

788 (Kurve 2) und 954 Teilchen (Kurve 3) ist noch nicht ausreichend, um selbst bei so geringer Verseuchung ein sicheres Bild von der Stoßgrößenverteilung zu liefern. Im Gegenteil: Die Kurven wurden immer unruhiger; es treten bei 55000 und bei 75000 Ionen Maxima auf, die nachher wieder verschwinden. Erst bei 2032 Teilchen (Kurve 4) erhält die Statistik nahezu ihr endgültiges Aussehen, das dann bei 3139 Teilchen (Kurve 5) völlig ausgeglichen erscheint. In ihrem ruhigen Verlauf hat diese umfangreiche Statistik

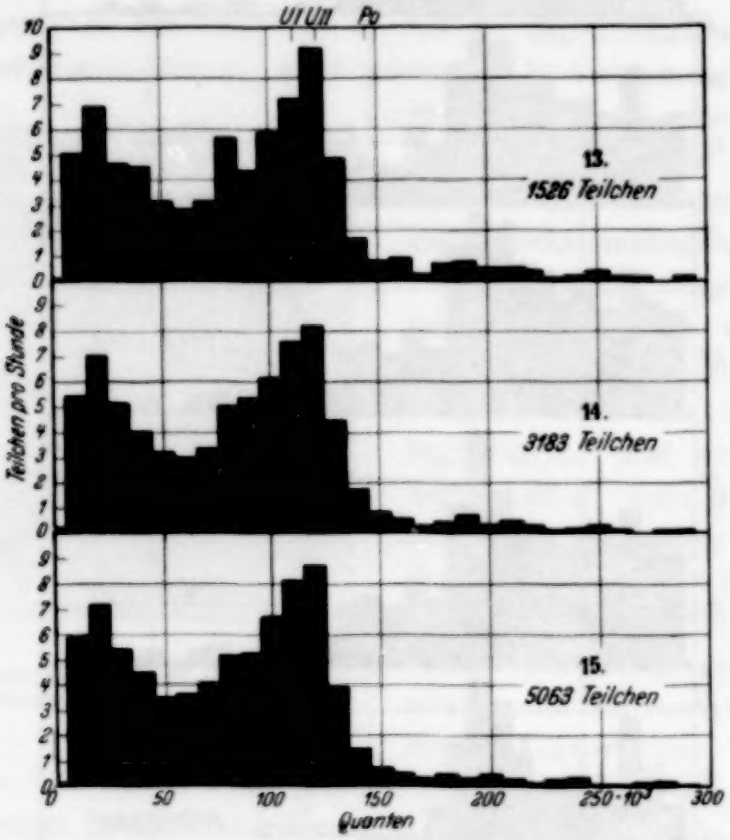


Fig. 7.

Kurve	Kammer	Volt	Gas	mm Hg	Teilchen pro Std.	Gesamtteilchenzahl
13	Au-Draht	600	N_2	760	75,2	1526
14	"	600	N_2	760	77,1	3183
15	"	600	N_2	760	77,1	5063

eine auffällige Ähnlichkeit mit der geringsten Teilchenzahl, so daß man leicht verleitet werden kann, schon Kurve 1 als sicher anzusehen.

Fig. 7 gibt weiterhin eine Untersuchung über dieselbe Frage bei *hoher* stündlicher Teilchenzahl wieder, wie sie bei den späteren Messungen auftrat. Hier zeigt sich, daß bei 0,40 Teilchen/cm²/h eine wesentlich höhere Gesamtteilchenzahl erforderlich ist. Kurve 13 umfaßt 1526 Teilchen und zeigt

trotzdem später verschwindende scharfe Maxima bei 45000 und bei 85000 Ionen. Kurve 14 mit 3183 Stößen ist schon wesentlich ruhiger und weist fast den Verlauf der Kurve 15 mit 5063 Teilchen auf. Aus diesen Gründen wurden für die Kurven dieser Arbeit stets mindestens 4000 Teilchen registriert, so daß mit Sicherheit der statistische und der Ausmeßfehler in der Verteilung der Stoßgrößen als gering anzusehen ist.

8. Registrierungen an einer Kammer aus Kupferblech. Als Kammer wurden Quadranten aus Kupferblech zusammengesetzt, die schon H. Ziegert (a. a. O.) benutzt hatte. Da eine äußerliche Unterscheidung der damaligen Kupferarten I und II nicht mehr möglich war, wurde nach und nach mit allen Quadranten registriert. Ein verschiedenes Verhalten war nicht festzustellen, wie ja auch H. Ziegert eine „analoge Verteilung" beschreibt. Als Auffänger wurde für diese Kammer handelsüblicher Kupferdraht eingebaut.

a) Spannungsabhängigkeit der Maxima. Zuerst galt es, die Frage zu klären, ob sich die beobachteten Teilchen der einzelnen Gruppen bei Spannungsänderung an der Kammer gleichmäßig verhielten. Zu diesem Zweck wurde die Kurve 5 in Fig. 8 mit 50 Volt registriert, dann folgte die Kurve 6 mit 852 Volt und schließlich Kurve 7 mit 1220 Volt, und zwar sämtlich bei 760 mm Hg in CO_2. Dabei ergab sich folgendes:

In Kurve 5 erscheint bei 105000 Ionen ein Maximum, das sich in Kurve 6 nach 135000 Ionen und in Kurve 7 nach 145000 Ionen verschiebt[1]). Die Differenz zwischen Kurve 5 und Kurve 7 beträgt 40000 Ionen. Das 3,6 fache dieser Differenz ergibt rund 145000 Ionen. Das Maximum 105000 in Kurve 7 ist in Kurve 6 auf 95000 Quanten zurückgegangen, in Kurve 5 aber verschwunden. Genau so ist das Maximum bei 65000 Ionen in Kurve 7 nach 55000 in Kurve 6 verschoben, in Kurve 5 aber ebenfalls nicht sofort zu erkennen. Eine Erklärung dafür gibt neben anderen M. Mäder[2]). Dort errechnet sich das Verhältnis der Ionenmengen von α-Strahlen in CO_2 bei 760 mm Hg in Abhängigkeit von der Spannung

$$\frac{I_{1000}}{I_{1000} - I_{50}} = 3{,}2.$$

Diesem Wert entspricht der genannte Faktor 3,6 ungefähr. Genauere Angaben lassen sich nicht machen, da die Sättigung bei 1000 Volt ja nahezu erreicht ist. Legt man diese Zahl zugrunde, so würde man für das Maximum bei 105000 Ionen in Kurve 7 für Kurve 5 ein Maximum unterhalb 75000 Ionen

[1]) Die Deutung der einzelnen Maxima geschieht in Abschnit 13 im Zusammenhang. — [2]) M. Mäder, ZS. f. Phys. **77**, 601, 1932.

erwarten müssen. In der Tat scheint dort ein niedrigeres Maximum angedeutet zu sein. Das Maximum 65000 Quanten aus Kurve 7 würde dann ungefähr bei 45000 Ionen in Kurve 5 erscheinen müssen. Darauf läßt auch die Verflachung des dort liegenden Minimums und eine Erhöhung des Maximums bei 35000 Ionen schließen. Dieser Deutung widerstehen aber die

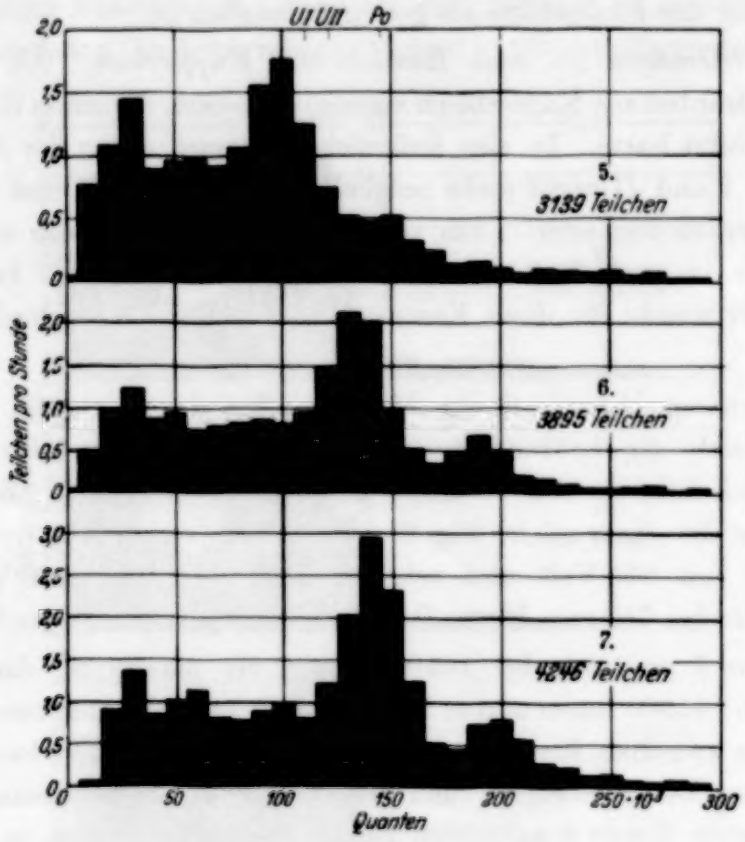


Fig. 8.

Kurve	Kammer	Volt	Gas	mm Hg	Teilchen pro Std.
5	Cu-Blech	50	CO_2	760	15,8
6	"	852	CO_2	760	19,3
7	"	1220	CO_2	760	23,8

Maxima bei 205000 und bei 35000 Ionen in Kurve 7. Dem ersten Maximum müßte in Kurve 5 das Maximum 155000 entsprechen. Dann wäre aber der Quotient

$$\frac{I_{1000}}{I_{1000} - I_{50}} = 4.1.$$

Man kann also diese beiden Maxima auf diese Weise nicht in Beziehung setzen. Am auffälligsten ist aber das Verhalten des Maximums bei 35000 Ionen. Dieses liegt bei beiden Kammerspannungen an derselben Stelle, trotzdem die Verschiebung infolge geringer Sättigung immerhin 10000 Ionen

beträgt, also durchaus in Erscheinung treten müßte. Kurve 6 ergibt das Bild der Kurve 7, nur ist infolge der geringeren Spannung von 850 Volt die Sättigung etwas geringer, was dadurch zum Ausdruck kommt, daß sämtliche

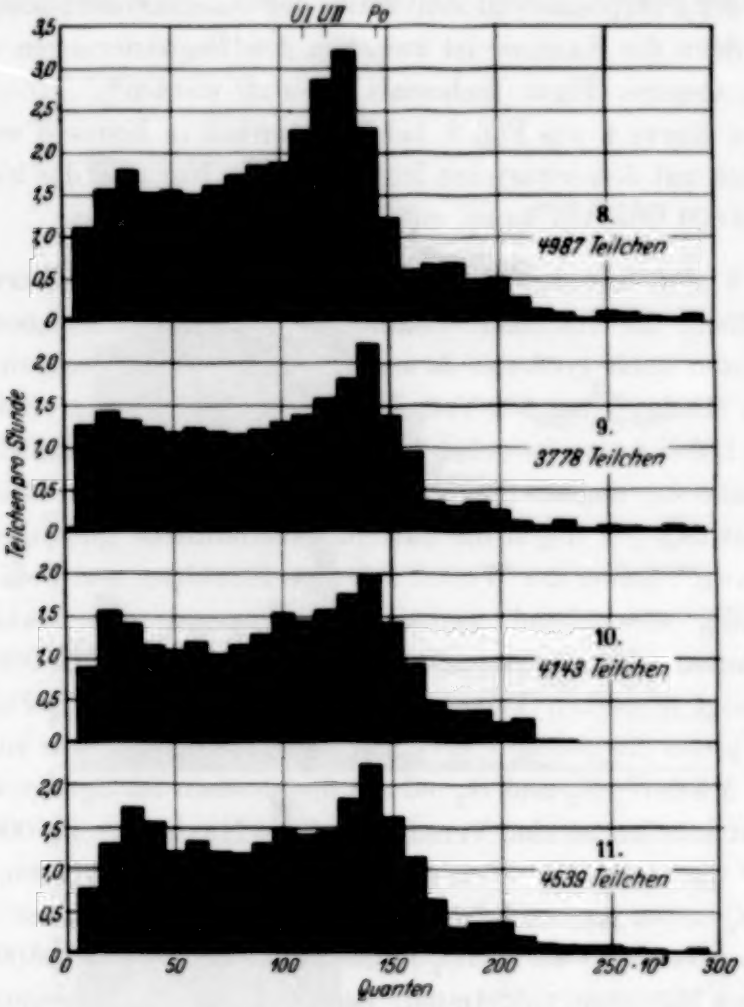


Fig. 9.

Kurve	Kammer	Volt	Gas	mm Hg	Teilchen pro Std.
8	Cu-Blech	600	CO_2	760	30,8
9	"	600	N_2	760	23,0
10	"	600	N_2	760	23,5
11	"	600	O_2	760	27,2

Maxima in Kurve 6 um 10000 Quanten zu kleineren Ionenmengen hin verschoben sind. Eine Ausnahme macht lediglich das Maximum bei 35000 Quanten.

b) Verschiedene Füllgase. Zur Klärung dieser Anomalie des Maximums bei 35000 Quanten wurden verschiedene Gase als Kammerfüllung eingeleitet. Das Resultat stellt Fig. 9 dar. Die Kurven dieser Tafel unterscheiden sich

von den vorhergehenden durch eine etwas stärkere Verseuchung; außerdem ist der Anteil der verkürzten Strahlung an der Gesamtstatistik größer als bisher. Hervorgerufen wird das wahrscheinlich durch eine andersartige Verteilung der Putzpomade in den Poren der Kammeroberfläche (vgl. Abschnitt 5), denn die Kammer ist zwischen den Registrierungen dieser und der vorhergehenden Figur mehrmals geputzt worden[1]). Die einzelnen Maxima der Kurve 6 aus Fig. 8 kehren sämtlich in Kurve 8 wieder, und zwar sämtlich mit den erwarteten Ionenmengen. Nur tritt das kleine Maximum bei 95000 Quanten kaum noch in Erscheinung.

Kurve 9 gibt dieselbe Verseuchungskurve wieder wie Kurve 8, aber mit N_2-Füllung der Kammer. Sämtliche Maxima verschieben sich um 10000 Quanten nach größeren Ionenmengen hin. Das war zu erwarten, da nach M. Mäder[2]) bei 600 Volt in N_2 schon vollständige Sättigung erreicht ist. Dabei ist zu berücksichtigen, daß M. Mäder parallel zum Feld einstrahlt, also die ungünstigsten Sättigungsbedingungen gewählt hat. In dieser Arbeit dagegen liegen die Sättigungsverhältnisse günstiger, da nach G. Hoffmann[3]) keiner der Winkel zwischen Strahlung und Feld bevorzugt wird. Völlig abweichend verhält sich dagegen das Maximum bei 35000 Quanten: Es ist gegenläufig und wandert auf 25000 Quanten. Kurve 10 zeigt denselben Verseuchungszustand, aber bei O_2-Füllung. Es ergibt sich genau die gleiche Kurve wie bei N_2. Auch das war zu erwarten, da nach M. Mäder[2]) N_2 und O_2 nahezu die gleichen Sättigungsverhältnisse zeigen. Festzustellen ist eine Verschiebung des Maximums 195000 Quanten auf 205000 Quanten. Vor allem aber bewegt sich das Maximum, das in N_2 bei 25000 Quanten lag, nach höheren Ionenmengen und nimmt mit 35000 Quanten dieselbe Größe wie in CO_2-Füllung an. Ferner ist bei 105000 Quanten ein schwaches Maximum aufgetreten. Kurve 11 zeigt die Reproduzierbarkeit der Kurven, falls die Kammer nicht inzwischen geöffnet war, indem sie die Kurve 9 nach einem Zeitraum von 20 Tagen noch einmal wiederholt. Beide Kurven stimmen überein, nur ist das in der Kurve 10 aufgetretene Maximum bei 105000 Quanten auch hier vorhanden. Ferner zeigt sich ein neues Maximum bei 215000 Quanten.

---

[1]) Es ist deshalb ratsam, bei vergleichenden Messungen — etwa an verschiedenen Substanzen auf ihre Aktivitäten — die Kammer zwischen den einzelnen Messungen nicht zu öffnen, da man niemals wieder dieselbe Verteilungskurve erwarten kann. Das Auswechseln der Substanzen wäre also durch eine entsprechende Vorrichtung bei geschlossener Bombe vorzunehmen. — [2]) M. Mäder, ZS. f. Phys. **77**, 601, 1932. — [3]) G. Hoffmann, Ann. d. Phys. **62**, 738, 1920.

c) Druckvariationen. Die Besonderheit im Verhalten des Maximums mit den kleinsten Ionenmengen machte Unterdruckmessungen erforderlich. Dazu wurde die in Abschnitt 3 beschriebene Zusatzapparatur benutzt. Als Gas kam N_2 zur Verwendung, da bei ihm nach M. Mäder bei 760 mm Hg

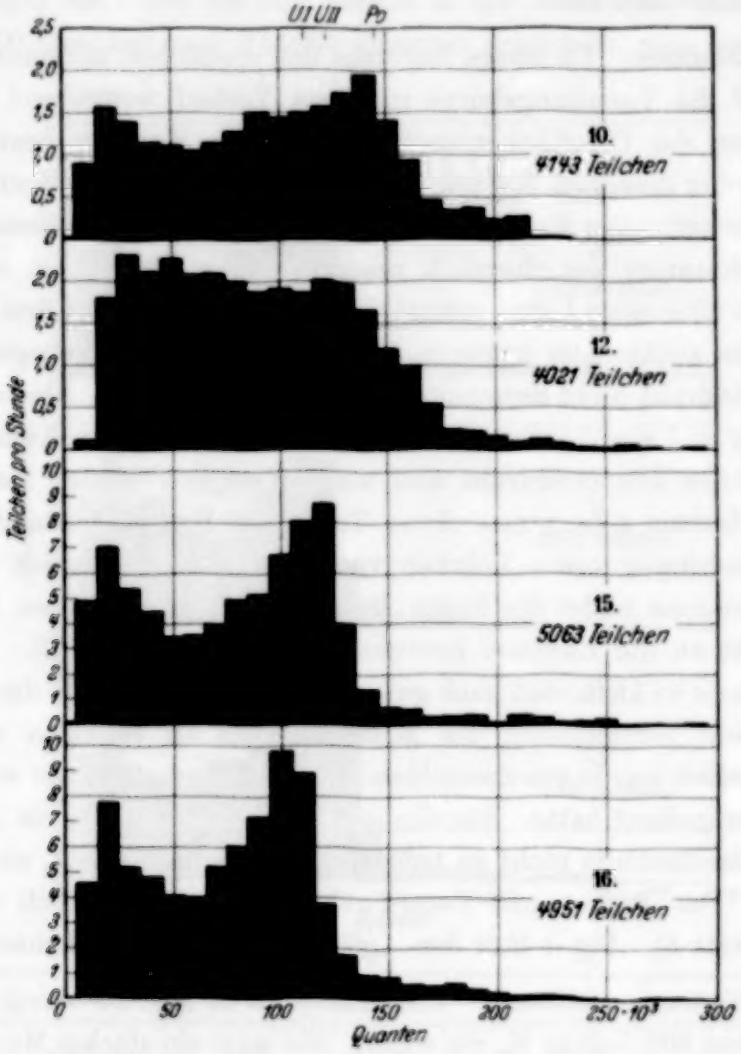


Fig. 10.

Kurve	Kammer	Volt	Gas	mm Hg	Teilchen pro Std.
10	Cu-Blech	600	N_2	760	23,5
12	"	600	N_2	570	30,7
15	Au-Draht	600	N_2	760	77,1
16	"	50	N_2	760	77,8

der Ionisationsstrom den höchsten Wert erreicht, und von da ab mit dem fallenden Druck proportional geht. Bei CO_2 dagegen steigt der Strom bei fallendem Druck erst an, um bei 500 mm Hg den Höchstwert zu passieren.

Als Betriebsdruck wurden 570 mm Hg gewählt. Das überraschende Ergebnis dieser Registrierungen aus Kurve 12 in Fig. 10 ist: Die Stoßgrößenverteilung hat sich — wie in Abschnitt 5 besprochen — so vollständig geändert, daß keinerlei Beziehungen zwischen dieser und den vorhergehenden Kurven aufzustellen sind.

9. Goldkammer. Da dieses Ergebnis den Gedanken aufkommen lassen konnte, daß die Verteilungskurve in ihrem Verlauf weitgehend durch die Zufälligkeiten der Oberflächenbeschaffenheit der Kammer bestimmt sein könnte, wurden dieselben Kurven noch einmal mit einer Kammer aus Golddraht registriert. Die Kammer wurde in denselben Dimensionen wie die Kupfer*blech*kammer aus chemisch reinem Gold in Drahtform von 1 mm^2 Querschnitt über einer Lehre geformt, indem aus dem Draht drei Meridiane und ein dazu senkrechter größerer Kugelkreis so zurecht gebogen wurden, daß der Golddraht nicht zerschnitten zu werden brauchte. Dadurch wurde jede Lötung und somit jeder Fremdkörper vermieden. Die Kammer stand auf drei Füßen aus Golddraht und war so aufgestellt, daß sie auf allen Seiten mindestens 5 cm von anderen Teilen der Bombe Abstand hatte, so daß ein Eindringen von α-Teilchen von dorther nicht möglich war. Die einzige Ausnahme bildet die kleine Messingschutzhülse um den Auffänger, die bis dicht an die Kammer heranreichte (vgl. Abschnitt 2). Doch war ihre Oberfläche so klein, daß nach gutem Putzen bei der Größe des Kammereffektes keine Verfälschung des Meßergebnisses zu erwarten war. Der Auffänger selbst wurde aus demselben Golddraht gefertigt, wie er zum Bau der Kammer gedient hatte. Sämtliche Goldteile wurden, da ein Aufrauhen der Metalloberfläche ja nicht zu befürchten stand, mit HNO_3 und Spiritus gesäubert. Das Putzen mit Putzextrakt wurde ausdrücklich vermieden (vgl. Abschnitt 5). Fig. 4 läßt den Aufbau der Kammer erkennen.

a) Spannungsvariationen. Die Kurve 15 in Fig. 10 wurde bei einer Spannung von 600 Volt in N_2 registriert. Sie zeigt ein starkes Maximum bei 195000 Quanten und ebenso das erwartete Maximum bei 25000 Ionen. Ferner ist die ganz schwache Andeutung eines Maximums bei 85000 Quanten zu erwähnen, die sich mit größer werdendem Umfang der Statistik (vgl. Fig. 8) fast ganz verliert. Bemerkenswert ist der sehr ruhige Verlauf der Kurve trotz der hohen Teilchenzahl von nahezu 80 Teilchen pro Kugel und Stunde.

Die Kurve 16 stammt von einer Registrierreihe mit 50 Volt Kammerspannung. Sie zeigt den nach M. Mäder (a. a. O.) zu erwartenden Einfluß der Rekombination durch Verschiebung des Maximums von 125000 Quanten

auf 105000 Quanten, ferner die dem nicht entsprechende unveränderte Lage des Maximums bei 25000 Quanten.

b) Druckvariation. Fig. 11 liefert in Kurve 17 das Ergebnis der Registrierungen mit 570 mm Hg. Es findet eine Verschiebung nach kleineren Ionenmengen hin statt, die sich einmal in der Wanderung des Maximums von 125000 Quanten nach 115000 Quanten ausdrückt, zum anderen durch

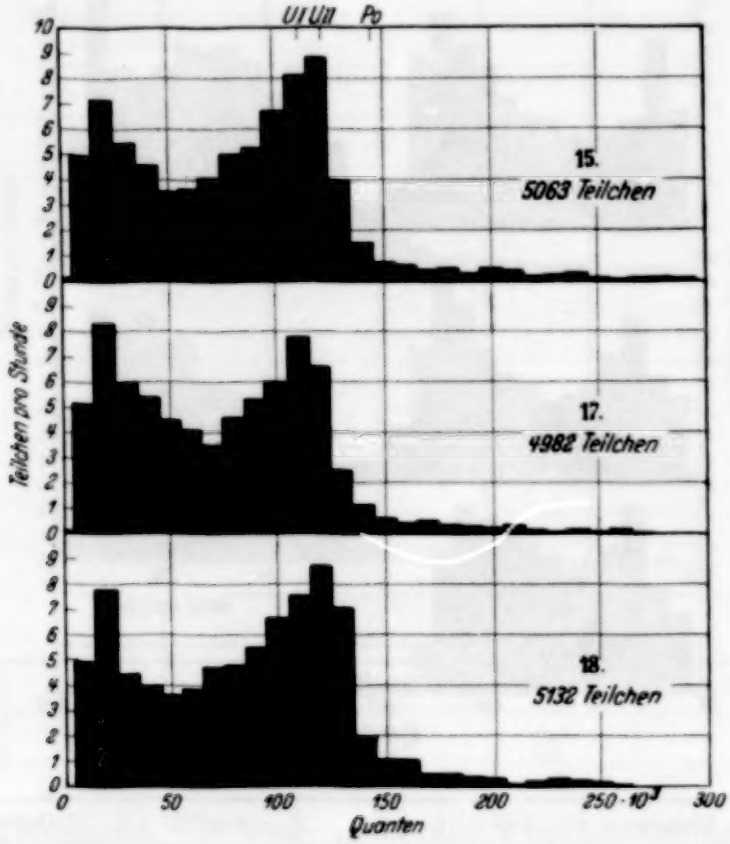


Fig. 11.

Kurve	Kammer	Volt	Gas	mm Hg	Teilchen pro Std.
15	Au-Draht	600	N_2	760	77,1
17	"	600	N_2	570	74,2
18	"	600	N_2	760	78,4

eine Abnahme der Besetzung dieses Maximums mit entsprechender Verbreiterung seiner Basis nach kleineren Ionenmengen hin. Wiederum bleibt das Maximum bei 25000 Quanten unverändert. Eine Veränderung des Charakters dieser Kurve gegen die vorhergehende und als Ursache davon eine Veränderung der Kammeroberfläche ließ sich nicht feststellen. Zur Sicherheit wurde aber nach den Unterdruckregistrierungen noch die Kurve 18 bei Normaldruck gemessen. Sie zeigte keine Veränderung gegenüber

Kurve 15; nur bei 165000 Quanten tritt ein kleines Maximum neu auf. Das unsichere Maximum bei 85000 Quanten ist wiederum schwach angedeutet.

c) Verschiedene Gase. In Fig. 12 werden die Registrierungen in CO_2 Kurve 19 und O_2 Kurve 20 mit der eben genannten N_2-Kurve 18

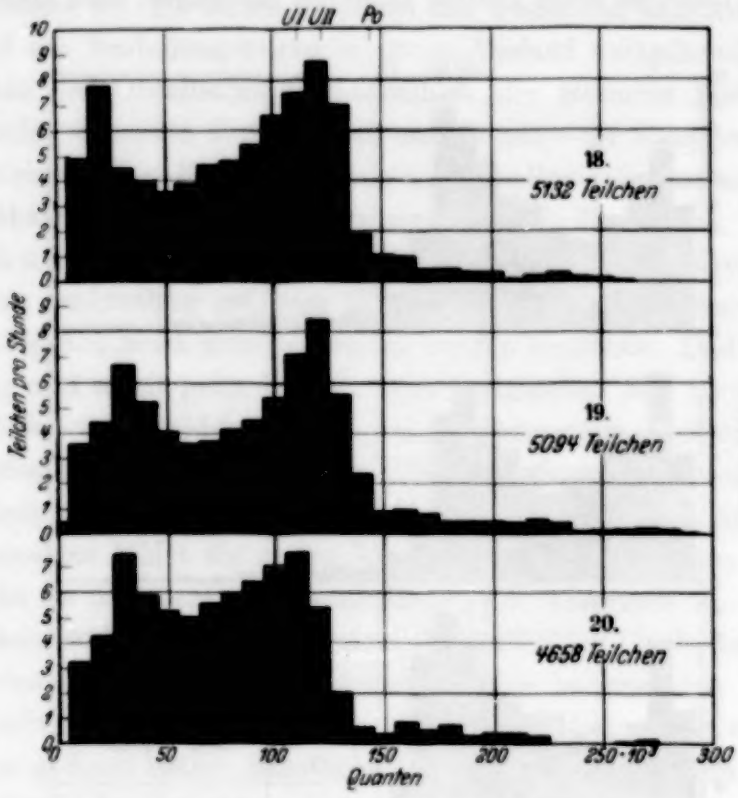


Fig. 12.

Kurve	Kammer	Volt	Gas	mm Hg	Teilchen pro Std.
18	Au-Draht	600	N_2	760	78,4
19	"	600	O_2	760	79,0
20	"	600	CO_2	760	76,1

verglichen. Bei CO_2-Füllung verschiebt sich genau, wie erwartet, das Maximum von 125000 nach 115000 Ionen, während das Maximum von 25000 Quanten wiederum gegenläufig nach 35000 Quanten geht. Das Maximum von 165000 Quanten liegt auch bei CO_2 an derselben Stelle; ebenso bleibt das Maximum von 185000 Quanten unverändert. Das schwache Maximum von 85000 Quanten erscheint hier bei 75000 Quanten als Andeutung.

Die O_2-Kurve 20 zeigt dieselben Veränderungen gegenüber der N_2-Kurve 18, wie sie schon bei der Cu-*Blech*kammer beobachtet wurden.

O_2 zeigt also wieder volle Sättigung, genau wie N_2, so daß die Maxima in Kurve 20 an derselben Stelle wie in Kurve 18 liegen, wobei das Maximum von 85000 Ionen ebenfalls gerade noch erkennbar ist. Wichtig ist wieder, daß das Maximum bei 35000 Ionen an derselben Stelle liegt wie bei CO_2, also nicht, dem sonstigen Verhalten der O_2-Kurve folgend, dieselbe Lage

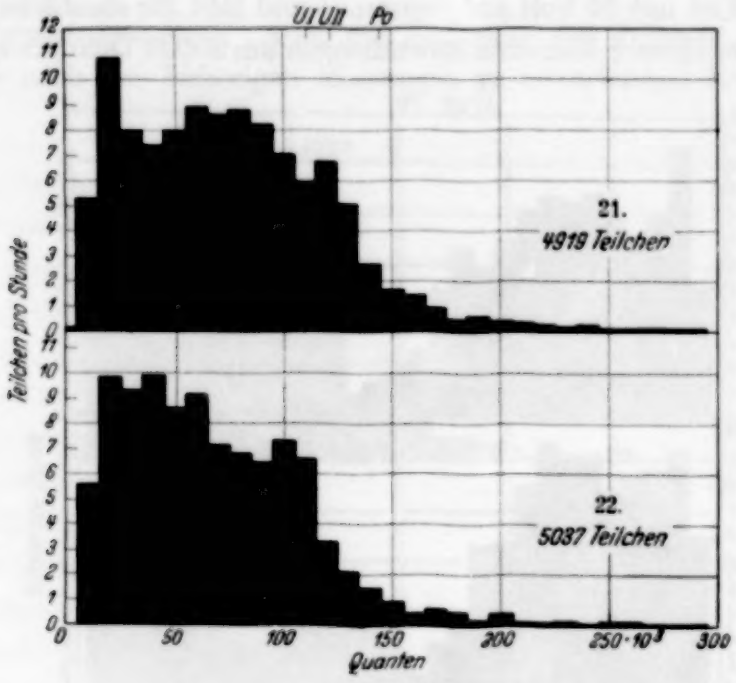


Fig. 13.

Kurve	Kammer	Volt	Gas	mm Hg	Teilchen pro Std.
21	Cu-Draht	600	N_2	760	108,8
22	"	50	N_2	760	98,5

wie bei N_2 einnimmt. Die Maxima von 165000 und 185000 Ionen sind hier verwaschen.

10. Kupferdrahtkammer. Da die Goldkurven in den mittleren Ionenklassen eine gänzlich andere Struktur zeigten als die Kurven aus der Kupferblechkammer, wurde noch eine zweite Kupferprobe untersucht. Um Oberflächeneffekte durch das Putzen zu vermeiden, wurde wiederum eine Drahtkammer gewählt, die nach denselben Grundsätzen wie die Golddrahtkammer aus Analysenkupfer der Firma Kahlbaum, Berlin gebaut wurde. Der Auffänger ist auch hier aus demselben Material wie die Kammer gefertigt.

a) Spannungsvariation. Fig. 13 gibt in Kurve 21 die in N_2 gemessene Stoßverteilung bei 600 Volt wieder. Die außerordentlich hohe Verseuchung bei dieser Meßserie — bis 116,3 Teilchen pro Stunde und Kugel — ergibt eine konstante höhere Besetzung der einzelnen Größenklassen, über die die

Maxima nicht so deutlich wie bei den früheren Kurven herausragen. An Maxima ist ein schwaches bei 195000 Ionen und ein ebenso undeutliches bei 175000 Ionen zu verzeichnen. Deutlich erscheinen dagegen Maxima bei 125000, bei 65000 und bei 25000 Quanten, während ein schwächeres bei 85000 Quanten erkennbar ist.

Kurve 22 ist mit 50 Volt aufgenommen und läßt für sämtliche Maxima eine Verschiebung nach kleineren Ionenmengen um 20000 Quanten erkennen.

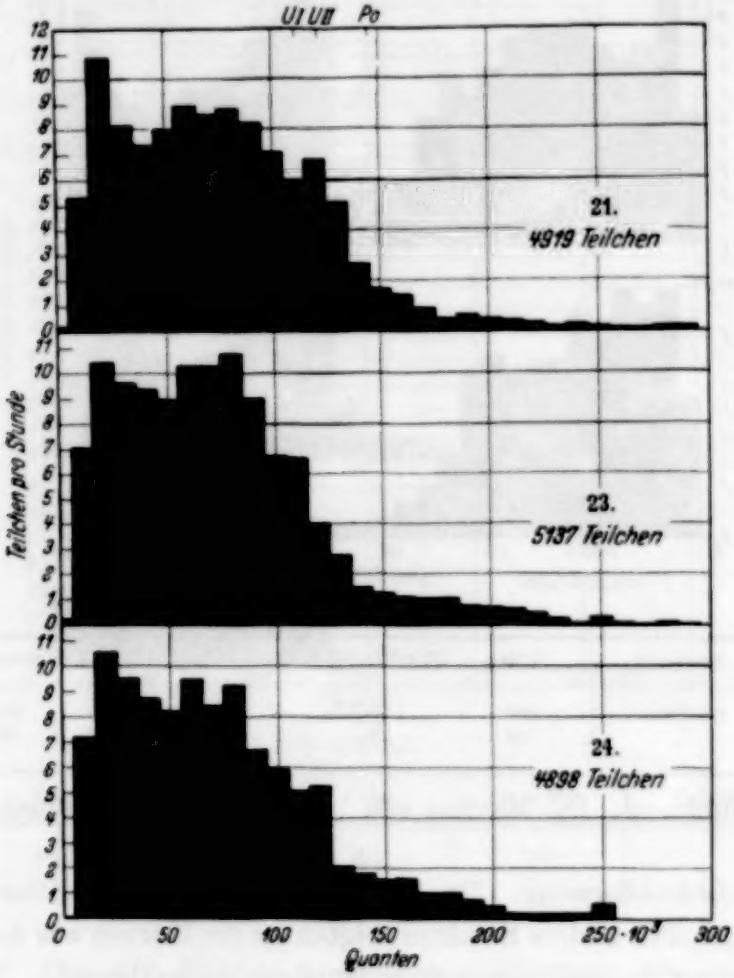


Fig. 14.

Kurve	Kammer	Volt	Gas	mm Hg	Teilchen pro Std.
21	Cu-Draht	600	N_2	760	101,8
23	"	600	N_2	570	116,3
24	"	600	N_2	760	102,8

Eine Ausnahme bildet davon wieder das Maximum bei 25000 Quanten, das sich nicht verändert.

b) Druckvariation. Das Ergebnis der Druckvariation ist aus Fig. 14 ersichtlich. Kurve 23 enthält die Registrierungen bei 570 mm Hg. Sämtliche

Maxima sind unverändert in ihrer Lage, nur das bei 125000 Quanten ist nach 115000 verschoben.

Das Ergebnis eines Kontrollversuches bei 760 mm Hg liegt in Kurve 24 vor, die ein genaues Abbild der vor dem Evakuieren gemessenen Kurve 21 darstellt.

c) Verschiedene Gase. Auch die Änderung der Füllgase der Kammer zeigte die nach den bisherigen Messungen zu erwartenden Ergebnisse: die

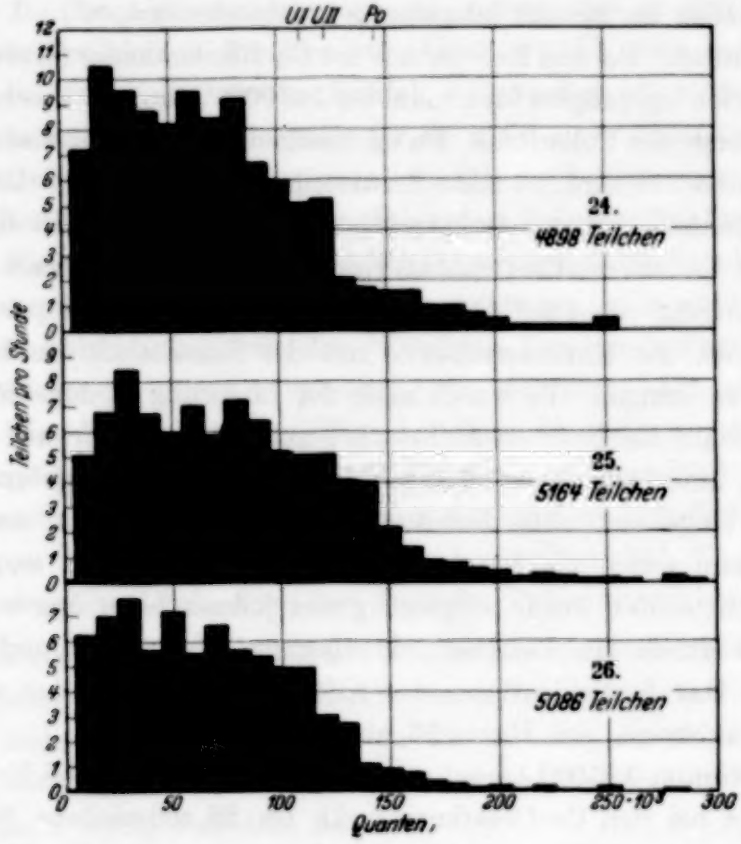


Fig. 15.

Kurve	Kammer	Volt	Gas	mm Hg	Teilchen pro Std.
24	Cu-Draht	600	N_2	760	102,8
25	"	600	O_2	760	99,8
26	"	600	CO_2	760	83,3

Kurve 25 der Fig. 15 ist aus den Registrierungen mit O_2 entstanden und zeigt im Vergleich mit der N_2-Kurve 24 die Maxima an derselben Stelle, nur ist das Maximum von 25000 Quanten der N_2-Kurve nach 35000 Quanten in O_2 gegangen. Ferner erscheint in Kurve 24 ein schwaches Maximum bei 145000 Ionen.

Kurve 26 enthält die Messungen mit CO_2. Die sämtlichen Maxima verschieben sich, dem geringeren Sättigungsgrad entsprechend, um 10000 Quanten, nur daß das Maximum bei 35000 Quanten an derselben Stelle bleibt.

D. Zusammenstellung der Meßergebnisse der verschiedenen Kammern.

11. Von α-Strahlern herrührende Maxima. Überblickt man die bisher geschilderten Einzelergebnisse, so kann man verschiedene wesentliche Punkte herausstellen:

a) Maxima im Bereich bekannter α-Strahlionenmengen[1]). I. Maximum 145000 Quanten: Bei den Kurven mit der Cu-*Blech*kammer (Kurve 1 bis 10) liegt ein stark ausgeprägtes Maximum bei 145000 Quanten. Das entspricht[2]) der Ionenmenge des Poloniums. Da im hiesigen Institut sehr viel mit diesem Element gearbeitet wird, ist seine Anwesenheit stets gegeben. Dieses Maximum ist ebenfalls mit der Goldkammer gemessen (Kurve 13 bis 20).

Bei den Kurven mit Cu-*Draht* als Kammermaterial tritt dieses Poloniummaximum anfangs nicht auf. Das ist darin begründet, daß es peinlichst vermieden wurde, das Kammermaterial mit der Zimmerluft des Instituts in Berührung zu bringen. Es wurde nach der Lieferung in ungeöffnetem Zustand außerhalb des Instituts aufbewahrt und erst bei Gebrauch im Garten ausgepackt, innerhalb zweier Stunden die Kammer daraus gefertigt und in die Bombe eingebaut. Alle Zuleitungen zur Bombe wurden verschlossen, und erst dann wurde die Bombe in das Institut gebracht, wo sofort ein N_2-Strom eingeleitet wurde. Später geriet jedoch beim Auswechseln der Gasflaschen durch ein Versehen eine geringe Menge Zimmerluft in die Kammer. Das bewirkte dann das sofortige Auftreten des schwachen Poloniummaximums von Kurve 25 ab.

II. Maximum 125000 Quanten. Bei den Goldkurven 13 bis 20 treten stärkere und bei den Cu-*Draht*kurven 21 bis 26 schwächere Maxima bei 125000 Quanten auf. Diese sind mit der Ionenmenge der Strahlung des U_2 identisch. Da die Maxima sehr hoch besetzt sind — bei Gold durch etwa 8,7 Teilchen pro Stunde verursacht —, im hiesigen Institut eine Infektion mit Uran aber kaum eingetreten sein kann, ferner die zwar nur 220 Teilchen umfassende Goldkurve von H. Ziegert (a. a. O.) ebenfalls auf eine Uranstrahlung schließen läßt, so scheint man immer mit einer Uranbeimengung in Gold rechnen zu müssen[3]).

---

[1]) In den Abschnitten 11a—c werden nur Registrierungen mit 600 Volt Kammerspannung in N_2 bei 760 mm Hg betrachtet, da hier nach M. Mäder fast vollständige Sättigung erreicht ist. — [2]) St. Meyer u. E. Schweidler, Radioaktivität 1927, S. 629. — [3]) Näheres siehe in Abschnitt 17.

III. Maximum 105000 Quanten. In der Kurve 7 — in der Kurve 6 infolge geringerer Sättigung bei 95000 Quanten —, ferner in Kurve 10 und 11 findet sich noch ein schwaches Maximum bei 105000 Quanten. Dieses dürfte wohl dem U I zuzuordnen sein[1]).

IV. Maxima in Ionenklassen mit mehr als 145000 Quanten. Die Zuordnung dieser Maxima zu bekannten Strahlern ist nicht möglich, da diese Maxima wegen ihres willkürlichen Verhaltens bei der Variation der Versuchsbedingungen als nur zufällig angesprochen werden müssen. Die Erklärung für ihr Auftreten ist darin zu suchen, daß es sich hierbei um Doppelstöße der kleinen Strahler aus Abschnitt 11b oder der in diesem Abschnitt besprochenen Strahler handelt. Es treffen oft Stöße zeitlich so nahe zusammen, daß das Elektrometer sie nicht mehr aufzulösen vermag. Da aber dabei natürlich nicht gesagt ist, daß die Ionenmengen zweier zusammenfallender Stöße stets den größten, dem betreffenden Strahler eigentümlichen Wert erreichen, sondern durch vorzeitiges Auftreffen des Teilchens auf die Kammerwand beliebig verkleinert sein können, so ist wohl eine gewisse Häufung in Abhängigkeit von den jeweiligen Versuchsbedingungen dieser vergrößerten Ionenmengen zu erwarten; eine definierte Lage ist aber nicht gegeben. Eine Begründung für diese Annahme ist darin zu sehen, daß bei Fortsetzung der Statistik bis zu 400000 Quanten pro Stoß um 250000 Quanten und um 300000 Quanten herum eine stärkere stündliche Besetzung der Gruppen als bei ihrer Umgebung zu beobachten ist. Es handelt sich dann um doppelte Uran- bzw. um doppelte Poloniumteilchen.

b) Das nur für Kupferkammern gemeinsame Maximum bei 65000 Ionen. Ein Vergleich der Kupferkammerkurven unter sich liefert dagegen ein gänzlich anderes Bild: Kurve 10 in Fig. 16 aus der Cu-*Blech*kammer zeigt bei 65000 Quanten ein deutliches Maximum, das sich in der Cu-*Draht*kurve 24 ganz wenig verstärkt hat.

c) Die Goldkurven haben kein gemeinsames Maximum. Über die Maxima im Bereich der Ionenmengen bekannter Strahler hinaus weisen sämtliche Goldkurven in dem Sattel zwischen 75000 und 35000 Quanten keinerlei ausgesprochene Maxima auf.

d) Die für Cu *und* Au *gemeinsamen Maxima.* Eine weitere Übereinstimmung ergibt der Vergleich der Goldkurve 15 in Fig. 16 mit der Kupfer*draht*kurve 24. Das bei Gold nur schwach angedeutete Maximum bei 85000 Ionen kehrt bei den Kupfer*draht*kurven in verstärktem Maße wieder. Bei sämtlichen Kurven mit Kupfer*blech* ist dagegen auch nicht die geringste Andeutung dieses Maximums zu bemerken. Allen drei Kammern

aber ist das Maximum bei 25000 Ionen gemeinsam, über das Abschnitt 12 nähere Angaben macht.

12. Verhalten des allen Kammerarten gemeinsamen Maximums mit der kleinsten Ionenmenge bei Variationen der Versuchsbedingungen.

Auf Grund der Abschnitte 8, 9, 10 ergibt sich die Folgerung:

a) Spannungsänderung. Die Lage des Maximums mit der kleinsten Ionenmenge ist bei allen drei Kammerarten unabhängig von der angelegten

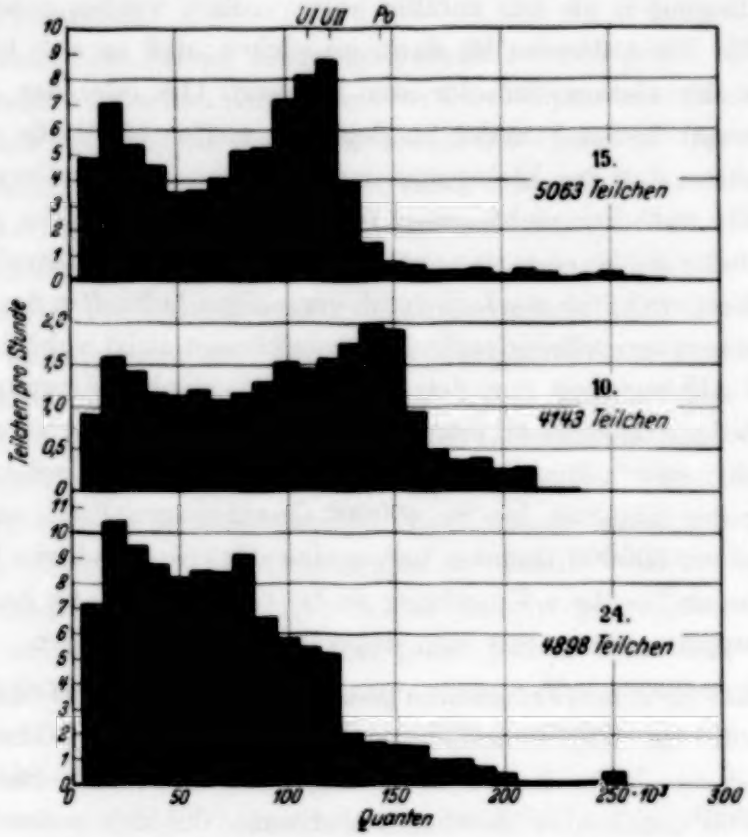


Fig. 16.

Kurve	Kammer	Volt	Gas	mm Hg	Teilchen pro Std.
15	Au-Draht	600	N_2	760	77,1
10	Cu-Blech	600	N_2	760	23,5
24	Cu-Draht	600	N_2	760	102,8

Spannung, die zwischen 50 und 1220 Volt bei der Cu-*Blech*kammer und — da die hohe Spannung nicht mehr zur Verfügung stand — nur zwischen 50 und 600 Volt bei den beiden anderen Kammern variiert wurde. D. h. also, daß die Strahlung dieses Maximums schon bei 50 Volt volle Sättigung erreicht hat.

b) Druckänderung. Eine Verminderung des Gasdruckes in der Kammer auf 570 mm Hg ergab keine Verlagerung des Maximums. Das besagt, daß

die Reichweite dieser Strahlung *kleiner* sein muß als der auf 570 mm Hg Druck in N_2 reduzierte Kugeldurchmesser.

c) Verhalten des Maximums bei Anwendung verschiedener Gase. Unerwartet war dagegen das Verhalten des Maximums in allen drei Kammern bei Änderung des Füllgases. Unter denselben Spannungs- und Druckbedingungen lag bei Verwendung von N_2 das Maximum bei 25000 Quanten, während es in CO_2 bei 35000 Quanten lag, obgleich die Sättigungsverhältnisse in CO_2 höchstens eine Bewegung im entgegengesetzten Sinne erwarten lassen. Bei Verwendung von O_2 lag das Maximum bei 35000 Quanten wie bei CO_2, trotzdem die Sättigungsbedingungen von O_2 denen von N_2 und nicht denen von CO_2 entsprechen.

E. Deutung der in den Abschnitten 11 und 12 zusammengestellten Ergebnisse

Es lassen sich mit Sicherheit Strahlungen feststellen, die definierte kleine Ionenmengen erzeugen. Bei der Frage nach Art und Herkunft dieser Strahler ist zuerst zu sagen, daß die Annahme einer Verunreinigung der Füllgase auszuschließen ist. Die Registrierungen zu dieser Arbeit zogen sich über mehr als 2 Jahre hin, und während dieser ganzen Zeit zeigte sich niemals eine Erhöhung der Kammerverseuchung durch das jeweilige Füllgas. Stets fand sich eine andere Erklärung für Störungen der Verseuchung, deren Richtigkeit durch die erfolgreiche Beseitigung der Störung bestätigt wurde. Durch einen glücklichen Umstand stand zu den Registrierungen sogar Sauerstoff zur Verfügung, der seit 1928 unbenutzt in einer Druckflasche stand. Auch in diesem alten Füllgas konnten die in den Abschnitten 11 und 12 behandelten Maxima gemessen werden. Es bleibt also nur eine anderweitige Deutung dieser Maxima übrig. Dabei ist zu unterscheiden zwischen solchen Maxima, die sicher von α-Strahlen herstammen, und dem anderen, bei dem diese Deutung versagt.

13. Neue α-Strahler. Als α-Strahlmaxima muß man die bei 65000 und bei 85000 Quanten deuten, da diese Maxima sich bei der Variation der Versuchsbedingungen ganz wie die bekannte α-Strahlmaxima des U I, U II und des Po verhalten.

I. Maximum 65000 Quanten. Man könnte bei der Ionenmenge von 65000 Quanten an eine Eigenstrahlung des Kupfers denken, da sie nur bei den beiden Kupferkammern auftritt, aber nicht bei den Goldregistrierungen. Doch widerspricht dem die Tatsache, daß die stündliche Besetzung des Maximums bei der Kupfer*blech*kugel kaum mehr als 0,3 Teilchen pro Stunde beträgt, bei der Kupfer*draht*kugel mit ihrer wesentlich geringeren Kupfermenge dagegen bis zu 0,5 Teilchen pro Stunde geht. Außerdem findet sich

dieses Maximum auch bei den drei in Abschnitt 14 besprochenen Kurven von H. Ziegert, und zwar sowohl bei der Kupferblechkammer (Kurve 27 der Fig. 17) als auch bei den Kurven, bei deren Messung die Kugel mit Analysenprodukten des Zn infiziert war. Sonach muß man wohl mit einer Beimengung eines α-Strahlers geringer Reichweite — nämlich kleiner

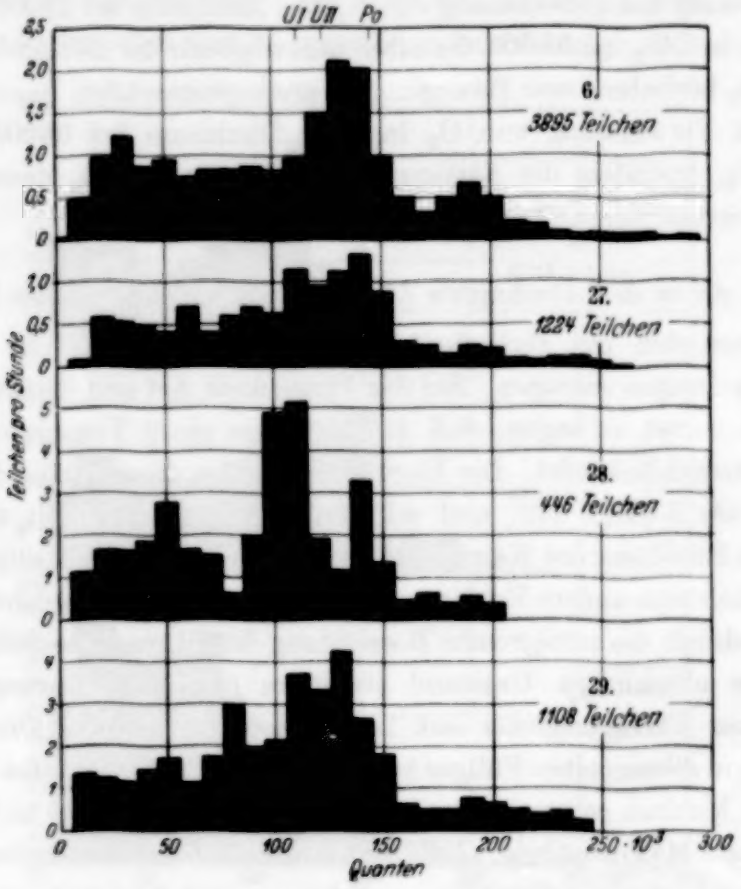


Fig. 17.

Kurve	Kammer	Volt	Gas	mm Hg	Teilchen pro Std.
6	Cu-Blech	600	CO_2	760	19,3
27	Cu-Blech	600	CO_2	760	12,1
28	Zn-Rückstand	600	CO_2	760	35,0
29	Zn-Niederschlag	600	CO_2	760	37,9

Kurve 27 bis 29 von H. Ziegert (2).

als der auf 570 mm Hg N_2 reduzierte Durchmesser — rechnen. Versucht man auf Grund der Geigerschen Beziehung

$$K = K_0 \cdot R^{2/3},$$

die den Zusammenhang zwischen Reichweite R und Gesamtionisation eines einzelnen α-Strahls feststellt unter Benutzung der von K. Diebner erneut bestätigten Konstanten $K_{0(CO_2)} = 8{,}31 \cdot 10^4$

aus der gemessenen Ionenmenge die Reichweite zu bestimmen, so erhält man 0,9 cm in Luft. Nach der Stärke des Maximums in Kurve 28 scheint der Strahler beim Lösen des Zn in HNO_3 größtenteils im Rückstand zu bleiben.

II. Maximum 85000 Quanten. Eine ähnliche Deutung muß man dem Maximum 85000 Quanten geben. Es ist bei der *Gold*kammerregistrierung mit rund 0,2 Teilchen pro Stunde sichtbar, bei der Kupfer*draht*kugel aber ist es für die Höhe der Verseuchung größtenteils verantwortlich zu machen. Auch hier kann es sich nur um eine Beimengung handeln, die diese α-Teilchen aussendet. Auch in den Kurven der Analysenprodukte des Zn von H. Ziegert erscheint diese Ionenmenge (Abschnitt 14), wobei in dem Zn-Niederschlag (Kurve 29) eine Anreicherung des Strahlers gelungen zu sein scheint. Errechnet man auf Grund der eben genannten Werte die Reichweite dieses Strahlers, so ergibt sich 1,5 cm in Normalluft. Es wurde versucht, diese beiden neuen α-Strahler mit den von T. R. Wilkins und W. M. Rayton[1]) vermuteten Uranisotopen in Verbindung zu bringen. Das scheiterte jedoch an der völligen Undefiniertheit der dortigen Reichweitenangaben.

14. Das Maximum mit der kleinsten Ionenmenge. Nach den Feststellungen des Abschnittes 12 kann man dieses Maximum nicht als Ionisationsprodukt von α-Strahlen deuten. Vor allem die schon bei 50 Volt erreichte Sättigung macht das Vorhandensein von leichteren Korpuskeln, also von H-Teilchen sehr wahrscheinlich. Da ja außerdem die gemessenen Ionenmengen eine andere Gesetzmäßigkeit bei der Variation der Füllgase zeigen (Abschnitt 12c) als das bei dem einfachen Durchgang von Korpuskeln durch die betreffenden Gase beobachtet wird, so bleibt nur der Schluß, daß hier Kernprozesse beobachtet werden, die in den betreffenden Gasen ausgelöst und in ihrer Energie durch die Natur des Gases bestimmt werden. Man muß demnach also mit Kernprozessen bei Stickstoff und Sauerstoff rechnen, da die in Frage kommenden Ionenmengen in CO_2 und O_2 gleich sind, während sich solche bei Kohlenstoff der Beobachtung entziehen. In der Tat sind von N. Feather[2]) an diesen Gasen Kernprozesse, wenn auch anderer Art, bei der Beschießung mit Polonium-Beryllium-Neutronen nachgewiesen worden. Auch dort wird aber dieser Vorgang an Kohlenstoff unter 2000 Wilson-Aufnahmen nur einmal beobachtet.

---

[1]) T. R. Wilkins und W. M. Rayton, Nature **130**, 475, 1932. — [2]) N. Feather, Proc. Roy. Soc. London (A) **142**, 689, 1933.

Berechnet man die Reichweite dieser Strahlung als H-Strahlen nach dem Vorgang von K. Diebner[1]) aus der Geiger-Beziehung

$$K_{0\,(CO_2)} = 2{,}06 \cdot 10^4,$$

so ergibt sich die Reichweite dieser Strahlung zu

$$R = 1{,}9\ \text{cm in Normalluft.}$$

Es bleibt noch die Frage nach der Entstehungsursache dieser Strahlung. Die Möglichkeit, daß die beobachtenden H-Strahlen durch die Wandstrahlung der Kammer ausgelöst werden, besteht nicht, da hierzu eine um mehrere Zehnerpotenzen höhere Ausbeute erforderlich wäre, als sie sonst bei der Zertrümmerung durch α-Strahlen beobachtet wird. Wahrscheinlich finden also die Kernprozesse entweder direkt unter der Einwirkung der Ultrastrahlung statt oder aber durch von der Ultrastrahlung ausgelöste Neutronen. Daß die beschriebene Strahlung bis vor kurzem bei Wilson-Kammeraufnahmen nicht beobachtet wurde, wird durch folgende Überlegung klar[2]):

Für das Volumen der hier verwandten Kammern von etwa 250 ccm errechnet sich die Gesamtionisation durch die Ultrastrahlung auf ungefähr 900000 Ionen pro Sekunde; die hier beschriebene Strahlung gibt aber nur 2% dieser Ionenmenge. Ihre Stoßhäufigkeit verhält sich zur Zahl der Einzeleffekte der Ultrastrahlung wie 1 : 3000, da man mit *einem* Ultrastrahleffekt für 1 cm^2 des wirksamen Querschnitts und Minute rechnen kann.

Der tatsächliche Nachweis der Ultrastrahlung als direkten oder indirekten Auslösungsfaktor der hier beschriebenen Ionenmengen kann nur durch ihre Ausschaltung, also durch Messungen in einem Bergwerk geschehen.

Nach Abschluß der hier besprochenen Untersuchungen wurde eine Arbeit von Gordon L. Locher[3]) bekannt, die die hier gegebene Erklärung der kleinen Ionenmenge bestätigt. G. L. Locher ist mit Hilfe mikroskopischer Wilson-Kammeraufnahmen der Nachweis der Atomzertrümmerung von Argon gelungen, die nur von der Ultrastrahlung hervorgerufen sein kann, indem diese aus dem die Kammer umgebenden Panzer Neutronen auslöst. Die Bahnlänge dieser Atomtrümmer aus Argon findet Locher in der Größe weniger Millimeter. Ihre Häufigkeit bestimmt er zu 1,25 pro Stunde. Diese Daten stimmen größenordnungsmäßig mit denen der hier beschriebenen Strahlung sehr gut überein.

---

[1]) K. Diebner, ZS. f. Phys. **77**, 597, 1932. — [2]) Für die freundlichen Angaben über seine Ultrastrahlungsmessungen bin ich Herrn Dr. W. Messerschmidt, Halle, zu großem Dank verpflichtet. — [3]) G. L. Locher, Phys. Rev. (2) **44**, 779, 1933.

F. Vergleich mit Messungen anderer Autoren.

15. Vergleich der Ergebnisse dieser Messungen mit einigen Kurven von H. Ziegert. Es wurden die Kurven von H. Ziegert (a. a. O.), soweit sie in Tabellenform ausführlich veröffentlicht sind, so umgerechnet, daß der zu kleine Umfang der Stoßgruppen vermieden wurde, und dann in den in dieser Arbeit üblichen Maßstab als Kurve 27 bis 29 in Fig. 17 mit einer entsprechenden Kurve aus dieser Arbeit zusammengestellt. Dabei ergibt sich: in Kurve 27 tritt bei 145000 Quanten ein Maximum auf, das man wohl dem Polonium zuordnen muß. Da ja aber in CO_2 bei 600 Volt noch keine volle Sättigung eingetreten ist, darf man wohl annehmen, daß bei der Auswertung der Registrierungen die in Abschnitt 7, zu 3 erwähnte Gefahr nicht umgangen wurde, sondern diese Stöße zu lang gemessen wurden. Damit erscheint aber auch das Maximum 65000 Quanten gedeutet. Auch sein Wert muß also um 10000 Quanten reduziert werden. Anders dagegen die Maxima 115000 und 95000 Quanten. Es ist anzunehmen, daß hier tatsächlich die richtigen Ionenmengen verzeichnet sind, so daß also hier ein U I- und ein U II-Maximum anzusetzen wäre. Die Deutung des Maximums 25000 Quanten erfordert die Annahme, daß bei der Auswertung der Stoßlängen hier die zweite Gefahr, kurze Stöße zu klein zu messen, nicht vermieden wurde.

Diese Deutung der eigenartigen Lage der Maxima dieser Kurve erscheint durch die beiden folgenden Kurven gerechtfertigt. Kurve 28 zeigt ein starkes Maximum bei 145000 Quanten, das wiederum dem Polonium zuzuordnen ist, aber hier voll gesättigt erscheint. Das stärkste Maximum liegt aber bei 115000 Quanten. Hier ist also das Uranmaximum richtig ausgemessen. Ebenso erscheinen die Maxima bei 75000 und 55000 Quanten an der richtigen Stelle. Dagegen ist das Maximum 25000 Quanten wieder zu kurz ausgewertet, da es bei 35000 liegen müßte.

Bei der Kurve 29 sind diese Gefahren umgangen, außer bei dem Maximum 85000 Quanten, das bei 75000 liegen müßte. Es liegen also sämtliche Maxima an den Stellen, wo sie dem Sättigungsgrad nach zu erwarten sind. Das Ansteigen der stündlichen Besetzung nach den kleinsten Ionenmengen zu deutet an, daß beim Auswerten die Rauhigkeit des Registrieruntergrundes durch die Schwankungen der β- und γ-Ionisation infolge der zu weit getriebenen Stoßgruppenunterteilung als α-Teilchen ausgemessen wurde.

Legt man die vorstehende Deutung der Kurven von H. Ziegert der Betrachtung zugrunde, so ergibt sich eine völlige Übereinstimmung der Maxima dieser Kurven mit denen dieser Arbeit. Außer den Maxima der

Kurvennummer:	1	2	3	4	5	6	7
Registriernummer:	H_{231}—H_{236}	H_{231}—H_{238}	H_{231}—H_{241}	H_{231}—H_{251}	H_{231}—H_{261}	H_{298}—H_{422}	H_{324}—H_{342}
Kammer:	Cu-Blech	Cu-Blech	Cu-Blech	Cu-Blech	Cu-Blech	Cu-Blech	Cu-Blech
Spannung:	50 Volt	50 Volt	50 Volt	50 Volt	50 Volt	852 Volt	1220 Volt
Gas:	CO_2	CO_2	CO_2	CO_2	CO_2	CO_2	CO_2
Druck:	760 mm	760 mm	760 mm	760 mm	760 mm	760 mm	760 mm
295 000 Qu	0,00	0,02	0,03	0,03	0,03	0,05	0,07
285 000	0,00	0,02	0,02	0,03	0,03	0,04	0,08
275 000	0,12	0,09	0,11	0,08	0,07	0,07	0,06
265 000	0,05	0,05	0,07	0,07	0,05	0,06	0,08
255 000	0,10	0,11	0,14	0,09	0,09	0,06	0,13
245 000	0,02	0,02	0,05	0,06	0,08	0,05	0,12
235 000	0,10	0,09	0,14	0,11	0,09	0,10	0,22
225 000	0,10	0,07	0,19	0,14	0,10	0,17	0,26
215 000	0,14	0,11	0,12	0,08	0,07	0,21	0,58
205 000	0,10	0,14	0,16	0,13	0,11	0,52	0,84
195 000	0,05	0,12	0,14	0,19	0,16	0,68	0,75
185 000	0,10	0,14	0,14	0,13	0,15	0,48	0,46
175 000	0,07	0,19	0,23	0,25	0,25	0,34	0,52
165 000	0,24	0,32	0,51	0,37	0,33	0,52	1,25
155 000	0,45	0,39	0,58	0,56	0,53	0,99	2,34
145 000	0,29	0,37	0,50	0,51	0,48	2,01	2,95
135 000	0,43	0,62	0,69	0,51	0,51	2,12	2,05
125 000	0,40	0,48	0,55	0,94	0,74	1,50	1,23
115 000	1,07	1,15	1,35	1,32	1,25	0,96	0,81
105 000	1,24	1,35	1,61	1,87	1,76	0,83	0,98
95 000	1,29	1,33	1,56	1,42	1,56	0,86	0,89
85 000	0,99	1,02	1,21	1,18	1,07	0,82	0,79
75 000	0,86	1,00	1,17	1,07	0,92	0,81	0,81
65 000	0,83	0,84	0,94	1,00	0,97	0,75	1,15
55 000	0,83	0,87	1,03	1,04	0,96	0,95	1,01
45 000	0,69	0,76	0,87	1,00	0,89	0,88	0,86
35 000	1,07	1,17	1,17	1,29	1,45	1,21	1,38
25 000	0,69	0,71	0,93	1,02	1,09	0,98	0,92
15 000	0,76	0,76	0,85	0,91	0,77	0,48	0,06
5 000 Qu	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04	0,01	0,00
Teilchenzahl/Stunde	13,1	14,0	16,9	17,1	15,8	19,3	23,8

Stündliche Teilchenzahl in Abhängigkeit von der Ionenmenge.

Kurvennummer:	8	9	10	11	12	13	14
Registriernummer:	H_{558}—H_{581}	H_{582}—H_{612}	H_{614}—H_{637}	H_{638}—H_{650}	H_{651}—H_{678}	H_{700}—H_{704}	H_{700}—H_{708}
Kammer:	Cu-Blech	Cu-Blech	Cu-Blech	Cu-Blech	Cu-Blech	Au-Draht	Au-Draht
Spannung:	600 Volt	600 Volt	600 Volt	600 Volt	600 Volt	600 Volt	600 Volt
Gas:	CO_2	N_2	N_2	N_2	N_2	N_2	N_2
Druck:	760 mm	760 mm	760 mm	760 mm	570 mm	760 mm	760 mm
295 000 Qu	0,07	0,05	0,00	0,08	0,05	0,10	0,05
285 000	0,05	0,06	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00
275 000	0,06	0,05	0,00	0,06	0,05	0,15	0,07
265 000	0,10	0,07	0,00	0,08	0,09	0,15	0,12
255 000	0,13	0,08	0,00	0,11	0,06	0,35	0,37
245 000	0,05	0,05	0,00	0,11	0,09	0,10	0,20
235 000	0,10	0,14	0,01	0,11	0,10	0,10	0,12
225 000	0,15	0,08	0,01	0,13	0,15	0,39	0,37
215 000	0,30	0,13	0,28	0,21	0,13	0,45	0,52
205 000	0,51	0,26	0,25	0,38	0,20	0,49	0,34
195 000	0,50	0,35	0,39	0,37	0,25	0,69	0,61
185 000	0,70	0,31	0,38	0,33	0,26	0,69	0,49
175 000	0,68	0,37	0,49	0,65	0,56	0,25	0,37
165 000	0,62	0,95	0,95	1,14	1,01	0,89	0,57
155 000	1,23	1,37	1,41	1,64	1,23	0,79	0,84
145 000	2,30	2,24	1,97	2,25	1,69	1,72	1,77
135 000	3,21	1,82	1,76	1,83	1,96	4,83	4,45
125 000	2,87	1,60	1,58	1,45	2,03	9,21	9,19
115 000	2,28	1,40	1,45	1,42	1,87	7,24	7,62
105 000	1,88	1,32	1,52	1,49	1,93	5,81	6,17
95 000	1,85	1,22	1,30	1,31	1,90	4,24	5,38
85 000	1,72	1,16	1,16	1,17	2,02	5,67	5,14
75 000	1.62	1,20	1,08	1,20	2,10	3,15	3,71
65 000	1,52	1,25	1,21	1,34	2,09	2,86	3,15
55 000	1,56	1,18	1,13	1,17	2,26	3,20	3,19
45 000	1,53	1,25	1,16	1,55	2,14	4,53	4,15
35 000	1,80	1,31	1,41	1,72	2,34	4,68	5,21
25 000	1,56	1,42	1,57	1,32	1,80	6,95	7,08
15 000	1,22	1,26	0,91	0,79	0,10	5,07	5,48
5 000 Qu	0,04	0,05	0,02	0,02	0,00	0,15	0,20
Teilchenzahl/Stunde . .	30,8	23,0	23,5	27,2	30,7	75,2	77,1

Stündliche Teilchenzahl in Abhängigkeit von der Ionenmenge

Kurvennummer:	15	16	17	18	19	20	21
Registriernummer:	$H_{700} - H_{720}$	$H_{721} - H_{733}$	$H_{735} - H_{745}$	$H_{746} - H_{757}$	$H_{758} - H_{769}$	$H_{770} - H_{771}$	$H_{800} - H_{811}$
Kammer:	Au-Draht	Au-Draht	Au-Draht	Au-Draht	Au-Draht	Au-Draht	Cu-Draht
Spannung:	600 Volt	50 Volt	600 Volt	600 Volt	600 Volt	600 Volt	600 Volt
Gas:	N_2	N_2	N_2	N_2	O_2	CO_2	N_2
Druck:	760 mm	760 mm	570 mm	760 mm	760 mm	760 mm	760 mm
295 000 Qu	0,04	0,02	0,00	0,00	0,04	0,00	0,07
285 000	0,02	0,04	0,02	0,00	0,18	0,00	0,07
275 000	0,06	0,08	0,04	0,00	0,22	0,23	0,07
265 000	0,08	0,02	0,08	0,07	0,18	0,11	0,07
255 000	0,29	0,06	0,06	0,22	0,13	0,00	0,07
245 000	0,20	0,08	0,20	0,29	0,09	0,00	0,26
235 000	0,18	0,22	0,16	0,36	0,44	0,00	0,20
225 000	0,35	0,24	0,16	0,22	0,62	0,34	0,33
215 000	0,43	0,24	0,34	0,14	0,48	0,46	0,39
205 000	0,31	0,28	0,24	0,36	0,53	0,46	0,46
195 000	0,49	0,47	0,32	0,43	0,53	0,34	0,65
185 000	0,44	0,63	0,36	0,50	0,53	0,80	0,45
175 000	0,41	0,51	0,54	0,50	0,84	0,57	0,91
165 000	0,55	0,61	0,42	1,01	0,93	0,90	1,43
155 000	0,73	0,91	0,60	1,01	0,90	0,40	1,62
145 000	1,48	0,99	1,16	1,87	2,34	0,68	2,60
135 000	3,93	1,68	2,50	7,01	5,51	2,05	5,07
125 000	8,78	3,77	6,54	8,70	8,46	5,34	6,75
115 000	8,11	8,98	7,74	7,51	7,09	7,56	5,91
105 000	6,72	9,76	5,96	6,62	5,37	7,08	7,01
95 000	5,27	7,19	5,28	5,47	4,50	6,46	8,25
85 000	5,02	6,13	4,58	4,82	4,20	6,00	8,79
75 000	4,07	5,22	3,54	4,68	3,70	5,58	8,57
65 000	3,55	4,03	4,14	3,85	3,60	5,07	8,90
55 000	3,51	4,05	4,50	3,60	4,05	5,32	7,92
45 000	4,53	4,84	5,42	3,95	5,24	5,94	7,34
35 000	5,43	5,24	5,94	4,46	6,67	7,50	7,99
25 000	7,12	7,73	8,22	7,70	4,49	5,90	10,84
15 000	4,92	4,60	5,20	4,89	3,55	3,30	5,33
5 000 Qu	0,12	0,00	0,04	0,00	0,53	0,00	0,13
Teilchenzahl/Stunde . .	77,1	77,8	74,2	78,4	79,0	76,1	101,8

Stündliche Teilchenzahl in Abhängigkeit von der Ionenmenge.

Kurvennummer:	22	23	24	25	26	27	28
Registriernummer:	$H_{812}-H_{821}$	$H_{822}-H_{829}$	$H_{830}-H_{837}$	$H_{838}-H_{846}$	$H_{847}-H_{862}$	H. Ziegert	H. Ziegert
Kammer:	Cu-Draht	Cu-Draht	Cu-Draht	Cu-Draht	Cu-Draht	Cu II Blech	Zn-Rückstand
Spannung:	50 Volt	600 Volt	600 Volt	600 Volt	600 Volt	600 Volt	600 Volt
Gas:	N_2	N_2	N_2	O_2	CO_2	CO_2	CO_2
Druck:	760 mm	570 mm	760 mm	760 mm	760 mm	760 mm	760 mm
295 000 Qu	0,00	0,06	0,00	0,22	0,00	—	—
285 000	0,08	0,09	0,00	0,32	0,07	—	—
275 000	0,08	0,09	0,00	0,00	0,00	—	—
265 000	0,17	0,09	0,00	0,16	0,00	0,01	—
255 000	0,17	0,33	0,51	0,22	0,26	0,05	—
245 000	0,08	0,09	0,26	0,27	0,07	0,11	—
235 000	0,17	0,24	0,26	0,32	0,13	0,10	—
225 000	0,08	0,44	0,26	0,38	0,26	0,08	—
215 000	0,08	0,65	0,26	0,27	0,20	0,09	—
205 000	0,50	0,71	0,51	0,54	0,33	0,22	0,38
195 000	0,17	0,68	0,77	0,60	0,27	0,25	0,54
185 000	0,50	1,04	1,03	0,87	0,40	0,14	0,38
175 000	0,67	1,04	1,03	0,92	0,53	0,25	0,62
165 000	0,42	1,12	1,54	1,46	0,59	0,30	0,46
155 000	0,92	1,21	1,54	2,22	0,99	0,88	1,38
145 000	1,43	1,48	1,79	4,05	1,12	1,32	3,31
135 000	2,10	2,78	2,09	4,16	2,78	1,13	1,15
125 000	3,28	4,08	5,26	5,14	3,03	0,95	1,92
115 000	6,64	6,60	5,05	5,14	4,95	1,14	5,15
105 000	7,31	6,67	5,90	5,24	5,06	0,63	4,92
95 000	6,39	8,90	6,67	6,43	5,46	0,72	2,00
85 000	6,76	10,77	9,21	7,24	5,71	0,59	0,62
75 000	7,14	10,18	8,46	5,69	6,69	0,39	1,54
65 000	9,16	10,21	9,49	7,06	5,53	0,70	1,62
55 000	8,66	8,96	8,21	6,05	7,24	0,40	2,77
45 000	9,92	9,40	8,75	6,70	5,72	0,49	1,85
35 000	9,33	9,65	9,50	8,43	7,70	0,54	1,62
25 000	9,83	10,44	10,51	6,80	7,05	0,57	1,62
15 000	5,55	7,07	7,18	5,08	6,21	0,07	1,15
5 000 Qu	0,00	0,21	0,00	0,22	0,07	—	—
Teilchenzahl/Stunde . .	98,5	116,3	102,8	99,8	83,3	12,1	35,0

Stündliche Teilchenzahl in Abhängigkeit von der Ionenmenge.

Strahler U I, U II und Po findet sich das Maximum aus Abschnitt 11a I (65000 Quanten bei voller Sättigung) in der Cu-Kurve 27 und der des Zn-Niederschlages 29. Viel stärker tritt dieses Maximum aber in der Kurve des Zn-Rückstandes auf, so daß dort eine Anreicherung dieser strahlenden Substanz möglich gewesen zu sein scheint.

Kurvennummer:	29		30
Registriernummer: Kammer: Spannung: Gas: Druck:	H. Ziegert Niederschl. 600 Volt CO_2 760 mm	Ionenmenge	G. Hoffmann Messing 80 Volt CO_2 760 mm
245 000 Qu	0,28	—	—
235 000	0,45	—	—
225 000	0,41	226 200	0,00
215 000	0,52	215 800	0,32
205 000	0,69	205 400	0,32
195 000	0,79	195 000	0,77
185 000	0,52	—	—
175 000	0,52	184 600	0,58
165 000	0,62	174 200	0,58
155 000	1,83	163 800	0,52
145 000	2,66	153 400	1,35
135 000	4,24	143 000	1,68
125 000	3,31	132 600	1,87
115 000	3,72	122 200	2,32
105 000	2,17	111 800	4,00
95 000	1,97	101 400	3,68
85 000	2,97	91 000	5,87
75 000	1,76	80 600	4,06
65 000	1,10	70 200	3,94
55 000	1,72	59 800	3,61
45 000	1,48	49 400	4,45
35 000	1,17	39 000	3,61
25 000	1,24	28 600	3,35
15 000	1,38	18 200	3,23
5 000 Qu	—	7 800	1,87
Teilchenzahl/Stunde . .	$\sim$ 37,9		52,0

Stündliche Teilchenzahl in Abhängigkeit von der Ionenmenge.

Ferner findet sich auch in Kurve 28 das Maximum aus Abschnitt 11, a II (85000 Quanten bei voller Sättigung), das dann bei Kurve 29 außerordentlich stark hervortritt. Demnach ist also auch hier eine Anreicherung der betreffenden Substanz möglich gewesen.

Als letztes ist noch auf das Maximum aus Abschnitt 14 (in CO_2 35000 Quanten) einzugehen. In den Kurven 27 und 28 ist es gerade noch erkennbar. Doch auch Kurve 29 spricht nach dem Vorausgesagten zum mindesten nicht dagegen, daß man es auch hier als angedeutet ansieht. Bemerkt sei noch, daß alle diese Kurven unter einem Cu-Panzer gemessen wurden.

16. Vergleich mit einer Kurve von G. Hoffmann[1]). Weiterhin ist der Vergleich mit der ersten überhaupt mit einem Hoffmannschen Duantenelektrometer gemessenen Kurve dieser Art aus dem Jahre 1915 interessant. Das Zahlenmaterial[2]) dieser Kurve wurde auf den in dieser Arbeit üblichen Maßstab umgerechnet und ergab die Kurve 30 in Fig. 18. Diese Kurve ist *ohne* Panzer in einer aus Messing gedrehten Hohlkugel nahezu derselben Größe (3,86 cm Radius) wie die Kammern dieser Arbeit aufgenommen. Als

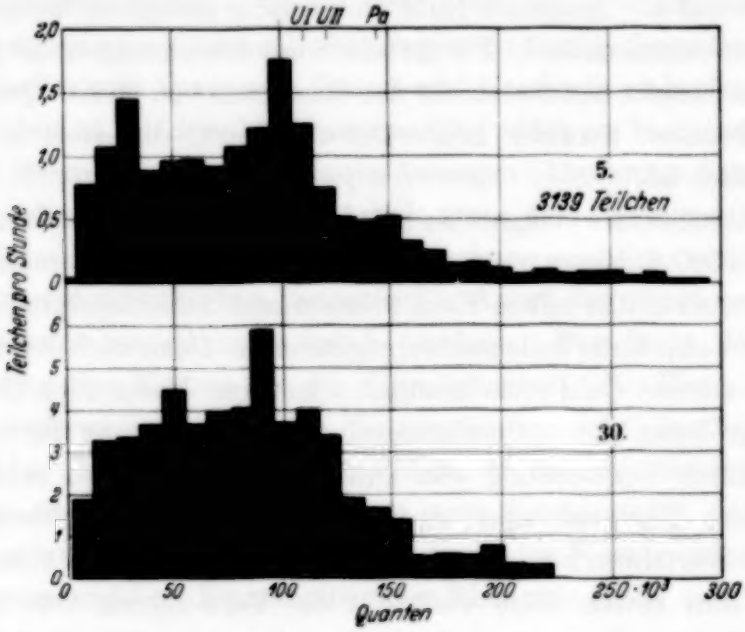


Fig. 18.

Kurve	Kammer	Volt	Gas	mm Hg	Teilchen pro Std.
30	Messing	80	CO_2	760	52,0
5	Cu-Blech	50	CO_2	760	15,8

G. Hoffmann (5).

Füllgas diente CO_2 „aus einem ohne besondere Vorsichtsmaßregeln zusammengesetzten Kippschen Apparat entnommen". Die Kammerspannung betrug 80 Volt. Zum Vergleich sei Kurve 5 daneben gestellt. Um bei dieser geringen Kammerspannung und damit auch Sättigung die Zuordnung der Maxima zu bestimmten Strahlern vornehmen zu können, wurde mit Hilfe des in Abschnitt 8a genannten Faktors die zugehörige Ionenmenge bei voller Sättigung errechnet. Bezieht man das Maximum 111800 Quanten auf Polonium, so nimmt der Faktor den Wert 4,0 an; bezieht man es dagegen auf Ra Em, so lautet der Faktor 3,6. Bezieht man

[1]) G. Hoffmann, Elster-Geitel-Festschrift 1915, S. 435. — [2]) G. Hoffmann, Ann. d. Phys. **62**, 738, 1920.

das Maximum 91000 Quanten auf U II, so erhält man 3.5. Damit sind diese beiden Maxima auf RaEm und U II zurückgeführt. Für den weiteren Verlauf der Kurve dagegen versagt jeder Deutungsversuch infolge zu geringen Umfangs der Statistik, wie ja die damalige Verteilungskurve auch nur erst orientierenden Charakter trug.

17. Welche Folgerungen ergeben sich für die weiteren Untersuchungen mit Ionisationskammern? Die vorliegenden Untersuchungen gestatten auch eine Antwort auf die Frage, ob Gold und Kupfer geeignete Baumaterialien für Ionisationskammern sind. Für Arbeiten mit Ionenmengen mit geringerer Größe ist von Kupfer abzuraten, da das Maximum von 65000 Quanten von einem unbekannten Strahler herzurühren scheint, der stets mit Kupfer vergesellschaftet ist.

Gold scheint besser geeignet zu sein, da sich keinerlei Maxima zwischen 85000 und 35000 Quanten nachweisen ließen. Freilich muß man dann die sehr hohe Uranaktivität mit in Kauf nehmen und dementsprechend für eine einzelne Kurve eine hohe Teilchenzahl registrieren. Denn nach den bisherigen Erfahrungen scheint Gold stets uranhaltig zu sein. Unter allen Umständen ist aber bei größeren Ionisationskammern zur Verkleinerung der wirksamen Oberfläche durch Verwendung von Drahtgitterkammern zu raten. Vom elektrolytischen Niederschlagen eines Metalles als Kammeroberfläche ist wegen der im Verfahren liegenden Gefahr einer Verseuchung (Abschnitt 4b) abzuraten. Am besten wäre vielleicht die Verwendung von frisch aus Walzstahl gedrehten Kammern, wie sie Bearden (a. a. O.) vorschlägt; doch ist von einem Putzen mit irgendeinem Putzmittel abzuraten, falls man mit Unterdruck arbeiten will (Abschnitt 5). Die bei Stahl beobachteten 0,03 pro cm^2/h lassen auch ohne Kenntnis der Stoß*größen* kaum die Annahme einer besonderen Beimengung wie bei Kupfer zu, zumal ja die durch einen noch unbekannten Vorgang ausgelösten kurzen Teilchen zu berücksichtigen sind. Insofern bedarf also auch die Annahme Beardens, daß die 0,03 Teilchen pro cm^2/h nur aus dem Stahl stammen, einer Korrektur. Es ist im Gegenteil anzunehmen, daß bei so geringer Teilchenzahl ein großer Teil der registrierten Teilchen im Gase selbst ausgelöst wird.

Im übrigen muß man sich darüber klar sein, daß den Arbeiten über sehr schwache Aktivitäten starke Hindernisse entgegenstehen. Durch das Jahrzehnte dauernde Arbeiten der physikalischen Institute mit radioaktiven Substanzen sind die Institute so sehr infiziert, daß man eigentlich bei jeder derartigen Messung mit einem hohen Verseuchungsspiegel rechnen muß. Nur besonders glückliche Umstände sind es, die in Einzelfällen ein starkes Herabsinken der Verseuchung verursachen. Eine sichere Gewähr für einen

niedrigen Verseuchungsspiegel hat man nur dann, wenn man außerhalb der Institute in Gegenden mit geringerer Aktivität der Atmosphäre arbeitet, z. B. an der Küste oder noch besser auf Inseln in der See. Der Versuch, durch eine entsprechend umfangreiche Statistik auch bei höherer Verseuchung zu weiteren exakten Messungen zu kommen, muß nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit als aussichtslos erscheinen. Selbst die hier verwertete recht hohe Teilchenzahl konnte nicht die gewünschte hohe Genauigkeit liefern. Es ist wohl gelungen, vorhandene Strahler in ihren erzeugten spezifischen Ionenmengen eindeutig festzulegen und ihre Abhängigkeiten von Spannung, Gasart und Gasdruck zu bestimmen. Nicht gelungen aber ist, die Strahler *mengenmäßig* näher zu bestimmen. Es ließe sich wohl theoretisch darüber einiges aussagen (Abschnitte 5 und 4), jedoch erschienen die Messungen dieser Arbeit trotz der umfangreichen Statistik dem Verfasser infolge der hohen Verseuchung nicht so sicher, daß eine Aussage über den wirklichen prozentualen Anteil der einzelnen Substanzen an der Gesamtverseuchung möglich erschien. Der beste Beweis für die Verwaschung der Kurven ist die Unmöglichkeit, die Elemente U I und U II so nachzuweisen, daß ihr Mengengleichgewicht deutlich wird (Abschnitte 11a, II und III). In allen Fällen, wo das eine dieser Elemente als vorhanden sicher nachzuweisen ist, ist stets die Annahme, daß das andere ebenfalls anwesend ist, auch aus den vorliegenden Kurven gegeben. Jedoch ist die mengenmäßige Eingrenzung der Elemente nicht möglich.

Herrn Professor Dr. G. Hoffmann habe ich für die Anregung zu dieser Arbeit und die stete Teilnahme an ihrem Fortgang zu danken.

Herrn Professor Dr. Smekal danke ich für sein wohlwollendes Interesse, während ich Herrn Privatdozent Dr. H. Pose für vielfache tatkräftige Unterstützung sehr dankbar bin.

Ein Teil der Hilfsapparate und der Batterien war von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Helmholtz-Gesellschaft zur Verfügung gestellt, denen hierfür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Halle-Wittenberg, Inst. f. Experimentalphysik d. Martin-Luther Univ.

Über die Ursache der anomalen Verschiebungen im Starkeffekt des Wasserstoffs.

Von **Walter Steubing** und **Paul Jäkel** in Breslau.

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Mai 1934.)

Es wird gezeigt, daß die von Steubing entdeckten Anomalien im Starkeffekt von Wasserstoff weder von Änderungen in den Entladungsbedingungen noch Verunreinigungen herrühren und daß sie überhaupt unabhängig sind von Vorgängen im elektrischen Feld. Es liegt hier eine neue Eigenschaft der Wasserstoffkanalstrahlatome vor, deren Frequenzen durch mechanische Stöße im Kanalstrahlenbündel Veränderungen erleiden.

Beobachtungen des einen von uns haben gezeigt, daß es nicht zwecklos ist, auch bei kleinen Feldstärken auf die genaue Lage der Komponenten im Spektrum, nicht nur auf ihre relative Lage zueinander zu achten. Es wurde bämlich beobachtet, daß das Stark-Effektbild gelegentlich Rotverschiebungen zeigte, die das Zehnfache des theoretisch zu erwartenden Effektes zweiter Ordnung und mehr betrugen. Während also z. B. die Komponenten von H_β in einem Feld von 60 kV/cm nur eine Rotverschiebung von 0,03 Å zeigen dürften, wurden Verschiebungen von 0,3 bis 1,0 Å maximal beobachtet (s. Fig. 1).

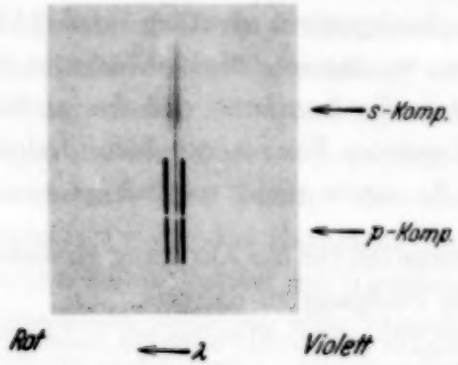


Fig. 1.

Aber schon die Tatsache, daß diese Verschiebungen scheinbar wahllos kamen und gingen, ließ vermuten, daß sie die Folge irgendwelcher unerwünschter Störungen waren, die mit dem eigentlichen Effekt des elektrischen Feldes auf das Wasserstoffatom nichts zu tun hatten. Wie störend diese Erscheinungen sein können, geht besonders aus der Arbeit von L. Kassner[1]) über die Bestimmung des Aufspaltungsfaktors hervor. Wenn auch der aus vielen Aufnahmen gemittelte Wert für den Aufspaltungsfaktor

$$a = \frac{3\,h}{8\,\pi^2 \cdot c \cdot 300 \cdot m \cdot e}\,[\mathrm{cm}^{-1/2} \cdot g^{-1/2} \cdot \mathrm{sec})$$

($\Delta\nu = a \cdot n \cdot F$, F in V/cm, n = Nummer der Komponente) mit $6{,}44 \cdot 10^{-5}$ gut mit dem theoretischen übereinstimmt, so ist doch die Streuung der

[1]) L. Kassner, ZS. f. Phys. **81**, 346, 1933.

Einzelwerte größer als bei der erzielten Präzision der Messung zu erwarten war. Da bei einer Reihe von Aufnahmen die „Rotverschiebung erster Ordnung" sehr deutlich vorhanden war, wird dort vermutet, daß vielleicht mit dieser auch eine geringe Änderung des Aufspaltungsfaktors Hand in Hand geht. Es war daher auch von Interesse, der Ursache solcher Störungen nachzugehen, um sie für Präzisionsmessungen ausschließen zu können.

Das einzige, was man nach den vorhandenen Beobachtungen zunächst über die „Rotverschiebung erster Ordnung" aussagen konnte, war, daß sie stets gemeinsam mit einer starken Verbreiterung und Verwaschenheit der Komponenten auftritt. Dies geht so weit, daß bei geringerer Dispersion die Komponenten nicht mehr getrennt erscheinen. Nach den Versuchsbedingungen stand fest, daß die Ursache hierfür nicht in irgendwelchen Feldschwankungen oder ähnlichem bestand. Es waren vielmehr alle maßgebenden Faktoren genauestens konstant gehalten worden; trotzdem waren die Resultate nicht gleichartig: auf der einen Aufnahme relativ schmale Komponenten mit scharfen Rändern, auf der anderen breite mit diffusen Rändern[1]). Ferner lagen noch Beobachtungen von W. Steubing vor, wonach eine vorhandene Rotverschiebung durch Anlegen eines Magnetfeldes, dessen Kraftlinien parallel zu den elektrischen lagen, erheblich vergrößert werden konnte.

Apparatur und Untersuchungsmethode. Zu den Messungen wurden Entladungsröhren aus Quarz benutzt. Der Abstand von der Anode zur Kathode betrug etwa 20 cm; die lichte Weite etwa 25 mm. Die Anode wurde durch eine Wasserkühlung gekühlt; ebenso die Kathode und der mit Siegellack gekittete Schliff oberhalb der Kathode. Dieser Schliff diente dazu, die Kathoden bequem herauszunehmen und austauschen zu können. Die Formen der Kathoden waren verschieden, dem jeweiligen Zweck entsprechend. Sie sind unten näher beschrieben. Gemeinsam war allen der Topf mit der Siebplatte (Fig. 2).

Fig. 2.

Diese Form hatte sich besser bewährt als ein einfacher Schlitz in der Kathode. Sie zeigte keinerlei Störung des Entladungsvorganges vor der Kathode. Der Durchmesser der Sieblöcher betrug 2 mm. Die Löcher waren in Reihen, diese wieder „auf Luke" und so dicht als möglich nebeneinander gesetzt. Die Entladungsspannung für das Rohr wurde einer Stabilivoltanlage, bestehend aus einem Wechselstromgenerator von 50 Perio-

[1]) Vgl. L. Kassner, l. c. S. 360, Fig. 7.

den, Lufttransformator, Gleichrichtern und Kondensatoren von 0,1 μF in Greinacher-Schaltung entnommen. Die Entladungsspannung betrug 6000 Volt. Sie wurde an einem Braunschen Voltmeter abgelesen. Davon *vollkommen unabhängig* regulierbar war die Hochspannung für das anzulegende Feld. Sie wurde ebenfalls einer Stabilivoltanlage entnommen, die von einer 500 Perioden-Maschine und entsprechendem Transformator gespeist wurde. Gemessen wurde sie mit einem Hochspannungsvoltmeter nach Starke und Schröder, welches gestattete, sie auf 1% genau abzulesen. Diese Ablesegenauigkeit wurde auch voll ausgenutzt. Denn während der Aufnahmen wurde dauernd jede Spannungsschwankung sofort ausgeglichen durch Nachregulieren der Erregerspannung der 500 Perioden-Maschine an einem Regulierwiderstand. Meist war allerdings das Feld so frei von Funkenbildungen und die Entladung im Rohr so ruhig, daß ein Nachregulieren des Feldes kaum nötig wurde. Als Vakuumpumpe diente eine Volmersche Quarz-Stufenpumpe. Es wurde stets mit strömendem H_2 gearbeitet. Der Wasserstoff wurde einer Stahlbombe entnommen und in ein Vorratsgefäß mit etwa 760 mm Hg-Druck abgefüllt. Das Nachströmen des H_2 ins Rohr wurde mit Hilfe eines Nadelventils so einreguliert, daß im stationären Gleichgewicht zwischen Abpumpen und Nachströmen ein Druck von einigen Hundertsteln mm Hg sich einstellte. Druckänderungen, die sich ja an der Entladungsspannung bemerkbar machten, wurden mit Hilfe des Nadelventils ausgeglichen.

Beobachtet wurde stets an H_β, und zwar im Transversaleffekt; d. h. die Beobachtungsrichtung stand senkrecht zur Kanalstrahlen- und Kraftlinienrichtung. Als Plattenmaterial dienten Ilford Golden-Iso-Zenith-Platten. Das Feld wurde mit einer Linse von 15 cm Brennweite in natürlicher Größe auf den Spektrographenspalt abgebildet (Fig. 3). Kurz vor dem Spalt befand sich eine Wollaston-Platte W, welche die s- und p-Komponenten trennte. Es entstanden also auf dem Spalt übereinander liegend zwei Bilder des Feldes, von denen das eine die s-, das andere die p-Komponenten lieferte. Das Wollaston-Prisma war so geschnitten, daß die austretenden, polarisierten Strahlen symmetrisch zur Richtung des einfallenden Strahles lagen und in einem Winkel von 4° divergierten.

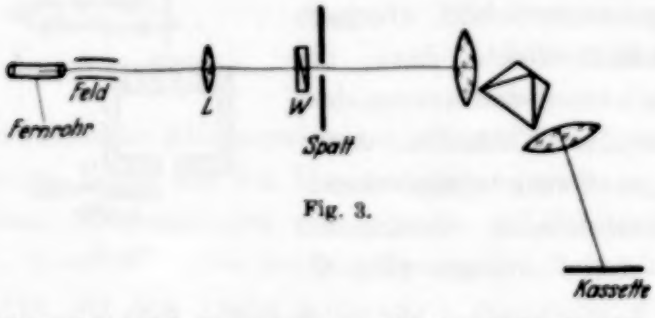


Fig. 3.

Der Spektrograph ist nach Angaben von W. Steubing gebaut worden. Eine genaue Beschreibung befindet sich in den Ann. d. Phys. 58, 66ff., 1919. Benutzt wurde er mit einem großen Compound-Prisma. Die Dispersion betrug bei H_β 15,8 Å/mm. Die Aufnahmen wurden mit 0,02 mm Spaltbreite gemacht. Der große Vorzug des Spektrographen liegt in seiner hohen Lichtstärke. Auf diese kam es aber hier besonders an. Denn nur bei kurzen Belichtungszeiten war es möglich, in angemessener Zeit die große Anzahl von Spektralaufnahmen durchzuführen, die zur Orientierung über den oben beschriebenen Effekt notwendig wurden. Unter den günstigsten Bedingungen konnten die Aufnahmen mit 10 Minuten Expositionszeit gewonnen werden. Es dürfte dies wohl eine Rekordzeit für Stark-Effektaufnahmen nach der Kanalstrahlenmethode darstellen. Sie ist außer durch die lichtstarke Optik durch die hohe Kanalstrahlenintensität des Rohres bedingt. Der Betriebsstrom der Röhre beträgt dabei nur 19 mA; er kann indessen ohne Schwierigkeiten auf 45 mA gesteigert werden.

Um die Lage des Aufspaltungsbildes beurteilen zu können, wurde auf jeder Aufnahme auch die unzerlegte Linie H_β aufgenommen. Hierzu wurde nicht das Kanalstrahlenlicht selbst bei abgeschaltetem Feld benutzt, sondern es wurde das Licht der positiven Säule eines sehr großen Geisler-Rohres über einen mattweißen Schirm diffus auf den Spalt geworfen[1]). Dieses Vergleichsrohr wurde ebenfalls mit der oben beschriebenen Hochspannungsgleichstromanlage betrieben. Der Vorteil, den das Geisler-Rohr bietet, liegt in der Schärfe der Linie und in der Kürze der Belichtungszeit (5 sec).

Auf den wiedergegebenen Spektrogrammen sind nur die vier stärksten Komponenten (s_4, s_6, p_8, p_{10}) zu erkennen. Die Entfernung von einer langwelligen Komponente zur entsprechenden kurzwelligen beträgt bei 60000 V/cm je nach der Nummer der Komponente 0,5 bis 1 mm auf der Platte. Beurteilt wurden die Aufnahmen subjektiv unter einer fünffach vergrößernden Lupe bzw. einem Mikroprojektionsapparat; zum Teil wurden sie mit Hilfe eines Registrierphotometers ausgemessen. Gerade bei den hier vorliegenden Größenverhältnissen ist das Auge für geringe Unsymmetrien des Bildes sehr empfindlich. Noch ein Abweichen der Vergleichslinie um nur 0,02 mm auf der Platte von der genauen Symmetrielage wird deutlich wahrgenommen.

Einer solchen Verschiebung entsprechen bei H_β 0,3 Å. Das ist das Zehnfache des Starkeffektes zweiter Ordnung bei der verwendeten Feldstärke. Der Effekt zweiter Ordnung kann also nur Verschiebungen von

[1]) Vgl. L. Kassner, l. c.

0,002 mm bewirken; er liegt damit in unserer Anordnung außerhalb jeder Beobachtbarkeit und braucht daher nie berücksichtigt zu werden. Dagegen sei nochmals hervorgehoben, daß als stärkste Verschiebungseffekte Rotverschiebungen von 1 Å beobachtet wurden.

Es sei im folgenden der hier untersuchte Effekt stets als „Verschiebungseffekt" bezeichnet. Die in früheren Mitteilungen gelegentlich benutzte Bezeichnung „Rotverschiebung erster Ordnung"[1]) ist nach den vorliegenden Untersuchungen insofern irreführend, als sie ignoriert, daß ebenso gut auch beträchtliche Violettverschiebungen auftreten können. Diese Tatsachen wurden allerdings erst im Verlauf dieser Arbeit klargestellt. Ein Beispiel starker Violettverschiebung zeigt Fig. 4(s = Komponenten!).

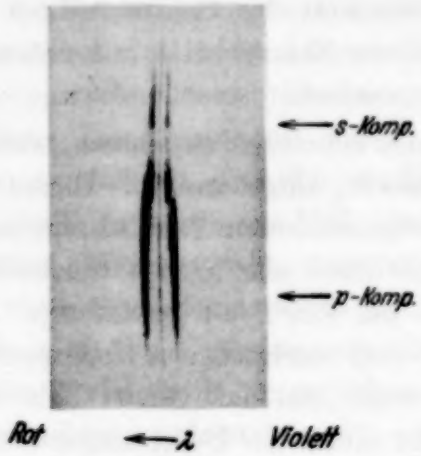


Fig. 4.

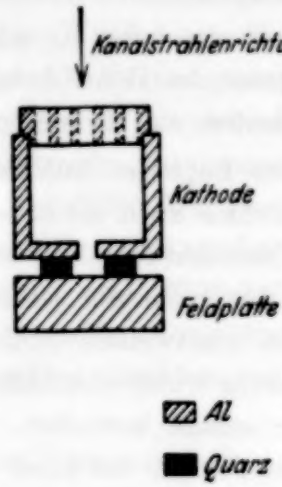


Fig. 5.

Es sei noch erwähnt, daß sogar Fälle beobachtet wurden, in denen s- und p-Komponenten Verschiebungen nach verschiedenen Richtungen zeigten. Die ganze Erscheinung ist also recht kompliziert und durchaus nicht nur auf starke Rotverschiebungen beschränkt.

Abhängigkeit von Feldstärke und Kanalstrahlgeschwindigkeit. Es war wichtig, zunächst zu wissen, ob der Effekt entscheidend von der Größe des angelegten Feldes abhinge. Daher wurden anfangs Aufnahmen, die eine Verschiebung zeigten, sofort mit anderen Feldstärken wiederholt. Es zeigte sich, daß der Verschiebungseffekt in gleicher Größenordnung innerhalb des Untersuchungsgebietes von 20 bis 100 kV/cm auftreten kann. Daher genügte es, bei den späteren Aufnahmen stets mit derselben Feldstärke von 60000V/cm zu arbeiten. Allerdings ist das Vorhandensein überhaupt eines elektrischen Feldes für den Verschiebungseffekt notwendig. Denn das

[1]) L. Kassner, l. c.

unaufgespaltene Kanalstrahlenlicht zeigte niemals eine Verschiebung. Überzeugend ließ sich dies aber erst nachweisen, als die Ursachen für das Auftreten der Verschiebungen geklärt waren (s. unten). Dagegen erwies sich die Geschwindigkeit der Kanalstrahlen als einflußlos. Es wurde hierfür die Entladungsspannung des Rohres zwischen 3000 und mehr als 10000 Volt variiert, ohne daß Änderungen der Verschiebungen eintraten.

Elektrische Ladungen. Als Ursache des Verschiebungseffektes konnte nur etwas in Frage kommen, was schwer zu beeinflussen war, bzw. was sich sehr leicht, scheinbar von selbst verändern konnte. Alle Versuche lehrten immer wieder, daß ein einmaliges Öffnen und Schließen des Rohres zwecks Reinigung genügen konnte, um das Bild völlig zu verändern, obgleich alle Versuchsbedingungen nach bestem Wissen in der alten Weise wiederhergestellt worden waren. Es wurde daher an die Möglichkeit irgendwelcher elektrischer Ladungen des Feldraumes oder der Wände gedacht, die sich eventuell in sehr wechselnder Weise ausbildeten.

Zu den Untersuchungen über elektrische Autladungen, Ladungsträger usw. wurde eine Kathode benutzt, deren Form Fig. 5 zeigt. Es liegt hier also eine Parallelfeldanordnung vor; d. h. Kanalstrahl- und Feldrichtung sind parallel zueinander. Der obere Teil der Kathode ruht auf zwei eben geschliffenen Quarzplättchen von 1,5 mm Höhe, deren Dicke genau gemessen worden war, und die den Abstand der Feldplatten fixieren. Die Beobachtungsrichtung ist senkrecht zur Papierebene. Da für die Beurteilung der Spektrogramme das Zusammenbrechen des Feldes an seinem oberen Teil infolge des Kanalstrahlenschlitzes störend war, wurde der Schlitz durch einen Rost ersetzt. Die Roststäbe bestanden aus 0,25 mm starkem Aluminiumblech und lagen senkrecht zur Beobachtungsrichtung. Die Zwischenräume betrugen ebenfalls 0,25 mm, die Länge der Rostschlitze 6 mm. Der Rost besaß 28 Stäbe und gab damit mindestens dieselbe Kanalstrahlenintensität wie vorher der eine Kanal. Dadurch aber, daß die Roststäbe quer zur Beobachtungsrichtung standen, war ein Hineinsehen in den Raum, in dem die Feldstärke Null herrscht, ausgeschlossen. Bei Benutzung *eines* Kanals ist dieses Hineinblicken niemals zu vermeiden wegen der endlichen Öffnung des Abbildungskegels. Ganz unvermeidbar wird es aber bei der Abbildung durch eine Wollaston-Platte hindurch. Denn diese bewirkt, daß die Strahlenbündel, welche die Abbildung der *s*- und der *p*-Komponenten liefern, nicht zusammenfallen, sondern einen Winkel miteinander bilden. Die *s*- und *p*-Komponenten stammen also aus verschiedenen Bereichen des Feldes, die nur zum Teil übereinander greifen. Bei den Aufnahmen wurde so justiert, daß das Abbildungsbündel der *p*-Komponenten

symmetrisch zur optischen Achse lag. Daher blickten dann die s-Komponenten von unten auf den Rost. Die Einstellung des Rohres geschah in der Weise, daß man das Feld von außen mit monochromatischem Licht — benutzt wurde eine Quecksilberlampe — sehr hell beleuchtete und dann bei völlig geöffnetem Spektrographenspalt wie in einer Kamera die Bilder (s und p) des erleuchteten Feldes betrachtete.

Bei den Aufnahmen wurde nun folgendes beobachtet: Wenn die Quarzplättchen so weit als möglich auseinander lagen (etwa 8 mm), zeigten die Aufnahmen das gewöhnliche Bild, nämlich Komponenten, die parallel zur Vergleichslinie liefen. Legte man aber die Quarzplättchen in einem Abstand von nur 2 mm voneinander, so zeigten die Aufnahmen schräg liegende Komponenten, entsprechend einer völligen Inhomogenität der Feldstärke. Zwei solche Aufnahmen sind in den Fig. 6 und 7 wiedergegeben. Sie unterscheiden sich nur im Feldvorzeichen; und zwar ist als +-Feld ein solches bezeichnet, bei dem die Spannungsplatte positiv gegenüber der geerdeten Kathode aufgeladen ist. Das obere Ende der Spektrallinien auf der Figur entspricht dem oberen Teil des Feldes, also dem Teil an der Kathode. Man sieht, daß hier das Zusammenfallen des Feldes infolge des Kanalstrahlenschlitzes vollkommen beseitigt ist.

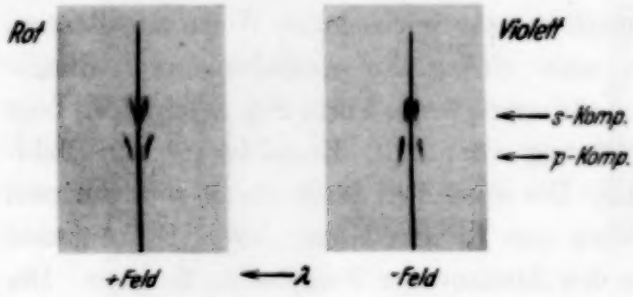


Fig. 6. Fig. 7.

Eine Inhomogenität des elektrischen Feldes läßt sich stets durch Annahme von Raumladungen erklären. Auch hier könnte man zunächst an eine solche Erklärung denken, zumal die genauere Betrachtung zeigt, daß beide Fälle, sowohl Fig. 6 als auch Fig. 7 sich durch die Annahme *positiver* Raumladungen erklären ließen. Denn es gilt, wenn man einmal den vereinfachten Fall unendlich ausgedehnter Feldplatten annimmt, bei dem also die Feldstärke nur von der Richtung der Plattennormalen abhängt:

$$\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial x} = 4\pi\varrho.$$

Es sei die Richtung von der Spannungsplatte zur Kathode als positive x-Richtung genommen. Dann haben wir im Falle des +-Feldes positive Feldstärke, die mit wachsendem x monoton zunimmt. Also $\partial\mathfrak{E}/\partial x > 0$. Im Fall des —-Feldes haben wir negative Feldstärke, die mit wachsendem x

dem Betrage nach abnimmt, wie Fig. 7 zeigt. Also ist wiederum $\partial \mathfrak{E}/\partial x > 0$, d. h. beide Fälle würden zur Annahme positiver Raumladungen führen. An sich wäre es nun wohl vorstellbar, daß selbst in unmittelbarer Nähe einer entgegengesetzt geladenen Platte starke Raumladungen auftreten, wenn nämlich in genügend starker Weise für Nachschub neuer Ladungsträger gesorgt wird und gleichzeitig diese selbst noch im Moment ihrer Vernichtung neue Träger schaffen, z. B. durch Aufprall. Beides ist hier an sich erfüllt.

Trotzdem dürfte diese Erklärung hier nicht die richtige sein. Zwei Tatsachen wurden nämlich beobachtet, die hiermit nicht im Einklang stehen. Zum ersten war die Schräglage der Komponenten auch bei *weitem* Abstand der Quarzplättchen voneinander (8 mm) vorhanden, wenn man die leuchtende Schicht des Feldes, die unmittelbar der einen Quarzplatte anliegt, auf den Spalt abbildete. Zum anderen wurde in mehreren Fällen beobachtet, daß der Neigungssinn der Komponenten beim Umkehren des Feldes derselbe blieb. Hier müßte also bei der einen Feldrichtung sogar eine negative Raumladung angenommen werden, um diese Erscheinung zu erklären. Das Auftreten negativer Raumladungen in dieser Feldanordnung dürfte aber ausgeschlossen sein. In diesen Ausnahmefällen zeigten die Quarzplättchen beim Öffnen des Rohres einen Beschlag von zerstäubtem Aluminium. Ein Reinigen der Plättchen genügte, um die normalen Verhältnisse wiederherzustellen. Hieraus geht deutlich hervor, daß die Beschaffenheit der Oberfläche der Quarzplättchen zusammen mit der Beobachtung in ihrer unmittelbaren Nähe für die Feldverzerrung wesentlich ist. In der Tat erklärt die Annahme einer starken positiven Aufladung der Quarzplättchen die Feldverzerrung ebenfalls. Fig. 8 zeigt schematisch die Lage der Äquipotentiallinien in diesen beiden Fällen und läßt erkennen, wie bei — -Feld die maximale Feldstärke an der Spannungsplatte, bei + -Feld an der Kathode liegt. Man sieht auch ohne weiteres ein, daß diese Verhältnisse qualitativ erhalten bleiben, wenn die Quarzplättchen weit auseinander gelegt werden und an einer Platte entlang visiert wird. Schließlich erkennt man, daß die Feldverzerrung unabhängig vom Feldvorzeichen wird, wenn die Quarzplatten einen starken metallischen Beschlag erhalten haben, der in leitenden Kontakt mit einer Feldplatte gekommen ist. Es wurde auch der Versuch unternommen, diese Aufladung der Quarzplatten direkt

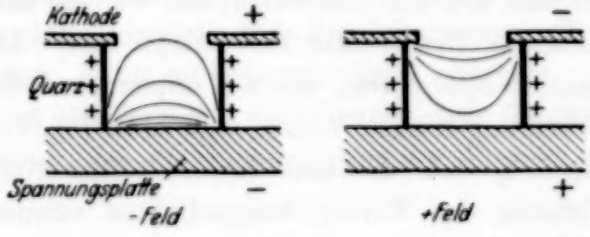


Fig. 8.

an einem sehr empfindlichen Einfadenelektrometer nachzuweisen. Dazu mußte aber erst Luft ins Rohr gelassen, das Rohr aufgekittet und die Kathode herausgenommen werden. Dann erst konnten die Quarzplättchen herausgenommen und am Elektrometer geprüft werden. Es war daher nicht verwunderlich, daß keine klaren Resultate erzielt wurden. Die meisten beobachteten Ladungen waren von der Größe der Aufladungen, die das Quarzplättchen schon bei der geringsten Reibung an irgend etwas, durch Abheben von dem Metall, oder auch durch bloßes Anblasen erhalten kann. Wahrscheinlich wurden also die Ladungen stets schon durch das Hineinströmen der Luft beim Öffnen des Rohres vernichtet.

Zur besseren Klärung wurden Versuche unternommen, bei denen die vorher massiven Feldplatten durch Aluminiumdrahtgeflecht ersetzt waren. (Stärke des Drahtes 0,1 mm, freie Öffnung der Maschen $0{,}3 \times 0{,}3$ mm^2.) Hier war also für freie Diffusion gesorgt und auch die Kanalstrahlen konnten ungehindert hindurchfliegen. Auch in diesem Fall traten aber dieselben Feldverzerrungen ein. Raumladungen dürften hier aber noch etwas unwahrscheinlicher sein als vorher. Schließlich zeigten Aufnahmen, bei denen die 1,5 mm hohen Quarzplättchen ersetzt waren durch 0,5 mm hohe mit darunterliegenden 1 mm hohen Aluminiumplättchen *genau* dasselbe Bild der Aufspaltung wie die hohen Quarzplättchen allein. Es findet also trotz der Aluminiumplättchen kein plötzliches Absinken der Feldstärke auf Null statt. Die Schräglage der Komponenten ist jetzt natürlich unabhängig vom Feldvorzeichen, nur abhängig davon, ob das Aluminiumplättchen mit der Kathode oder der Spannungsplatte Kontakt hat.

Was nun die Frage der Verschiebungen bei diesen Aufnahmen angeht, so läßt sich nur feststellen, daß bei den zahlreichen Aufnahmen dieser Art keinerlei Gesetzmäßigkeit zutage trat. Die p-Komponenten zeigten fast immer Symmetrie, die s-Komponenten dagegen manchmal geringe Verschiebungen nach Violett (vgl. z. B. Fig. 7). Im ganzen muß also gefolgert werden, daß die hier beschriebenen Aufladungserscheinungen mit der Ursache des Verschiebungseffektes offenbar in keinem Zusammenhang stehen. Dieselben Versuche wurden auch mit Helium ausgeführt an den Linien 4387, 4471 und 4922 Å. Diese Linien zeigten die gleichen Feldverzerrungen sowie deren Umkehr mit der Feldrichtung wie H_β. *Irgendwelche Verschiebungen des normalen Aufspaltungsbildes des Heliums wurden dagegen niemals beobachtet.*

Glühelektronen, Protonen. Da also Raumladungen im Feld normalerweise nicht auftreten, mußte die Frage, ob elektrische Ladungsträger einen Einfluß auf den Verschiebungseffekt ausüben können, in anderer Weise

entschieden werden. Es wurden zu diesem Zweck Ladungsträger von einer besonderen Quelle aus seitlich in das Feld geschossen. Fig. 9 zeigt die Form der Kathode und schematisch die verwendete Anordnung. Die Form der Kathode ist dem verwendeten Quarzrohr eng angepaßt. Die geerdete Feldplatte war durchlöchert (20 Löcher von 0,5 mm Durchmesser) und ihr gegenüber ein Quarzrohr angesetzt. In dieses konnte nach Bedarf eine Glühkathode oder eine zweite Anode eingesetzt werden. Der Glühelektronenstrom im Feld wurde an dem Milliamperemeter als Differenz der Ströme mit und ohne Feld abgelesen. Benutzt wurden Ströme bis zu 1,3 mA. Ein Einfluß auf das Aufspaltungsbild war nicht zu bemerken. Auch Variationen der Elektronengeschwindigkeit zeigten keinen Einfluß.

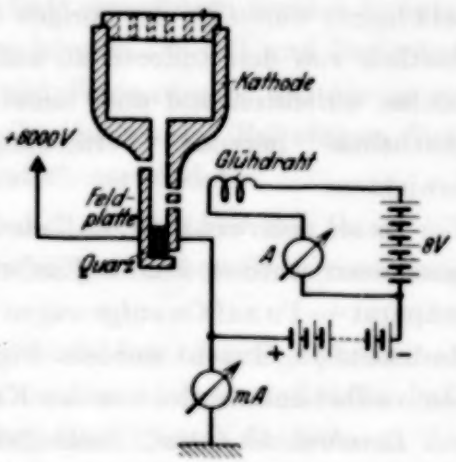


Fig. 9.

Diese selben Versuche wurden auch mit einer seitlich eingesetzten zweiten Anode ausgeführt. In diesem Fall werden nun nicht nur positive Ladungsträger ins Feld geschossen, sondern es tritt noch ein zweites Bündel von Kanalstrahlen durch die Löcher der Erdplatte ins Feld ein. Während eine Veränderung an den Kanalstrahlen aus dem Hauptrohr nicht zu beobachten war — sie zeigten mit und ohne Seitenanode eine sehr deutliche Rotverschiebung — zeigten die Kanalstrahlen der Hilfsanode im selben Felde *keine* Verschiebung. Sie wiesen natürlich deutlich die Umkehr der Intensitätsdissymmetrie[1]) mit Umkehr des Feldes auf, da ja für sie Parallelfeldanordnung vorliegt. Auch eine Aufnahme mit der Seitenanode allein zeigte symmetrische Komponenten. Es ist im Zusammenhang mit Späterem interessant, hier festzustellen, daß also *im selben Felde verschiedene Resultate erhalten werden, je nach dem Weg, den die Kanalstrahlen vor Eintritt ins Feld zurückgelegt haben.*

Schließlich wurden noch Versuche ausgeführt, bei denen die Hilfsanode senkrecht unter der Kathode lag. Die Kanalstrahlen liefen also jetzt gegeneinander. Hierfür mußte eine kleine Änderung an der Kathode angebracht werden. So wie Fig. 9 die Kathode zeigt, liegt der kleine Aluminiumfuß, auf dem die Quarzplatte ruht, an + 6000 Volt. Er wurde für die neuen Versuche mit einem 1 mm breiten Schlitz versehen und an der Erd-

[1]) J. Stark, Ann. d. Phys. **43**, 972, 1914.

platte befestigt, damit die Kanalstrahlen von unten auch gegen Erde beschleunigt wurden und daher die Apparatur mit beiden Feldrichtungen benutzt werden konnte. Die Quarzplatte, die den Abstand der Feldplatten fixiert, wurde durch zwei kleine nur seitlich sitzende Stücke ersetzt. Die Aufnahmen zeigten keinen deutlichen Erfolg. Es kann hier vorliegen, daß sich ein stärker und ein schwächer nach Rot verschobenes Bild überdecken, so daß der Gesamteindruck einer geringeren Rotverschiebung entsteht, als wenn nur das Bild der „oberen" Kanalstrahlen betrachtet wird. Im Gegensatz hierzu waren bei der vorigen Anordnung die „seitlichen" Kanalstrahlen deutlich von den anderen zu unterscheiden, da sie nur an der Stelle der Löcher auftraten und dort einseitige, weil nämlich symmetrisch zur Vergleichslinie liegende Verdickungen der verschobenen Komponenten bewirkten.

Es sei noch erwähnt, daß auch Versuche, bei denen α-Teilchen ins Feld geschossen wurden, keinen Einfluß zeigten. Es war hierfür ein Poloniumpräparat — Po auf Cu aufgetragen — hinter einer Feldplatte aus Aluminiumdrahtnetz angebracht worden. Fig. 10 zeigt die Austührung. Das Poloniumblech selbst konnte also von den Kanalstrahlen nicht direkt getroffen werden.

Reinheit des Gases, Beschaffenheit der Feldplatten. Die immer wieder beobachtete Tatsache, daß das Rohr nach einer Öffnung und gründlichen Reinigung aller Teile von Metall- und eventuell Kohlenstoffbeschlägen mit Königswasser bzw. Flußsäure und Xylol nachher andere Resultate ergab, obgleich alle Anordnungen, die irgendwie Bedeutung haben konnten, peinlichst konstant gehalten worden waren, ließ ferner den Verdacht aufkommen, daß vielleicht geringe Verunreinigungen des Gases oder Veränderungen an den Oberflächen der Feldplatten von Einfluß sein könnten. Es war z. B. denkbar, daß die Elektroden viel Luft adsorbierten, wenn das Rohr einmal längere Zeit unbenutzt offen gestanden hatte, und diese Luft dann in den ersten Betriebsstunden langsam abgegeben wurde. Umgekehrt zeigen nämlich Elektroden, die dauernd in H_2 benutzt wurden, bei Verwendung in anderen Gasen noch nach vielen Betriebsstunden eine Abgabe von solchen Mengen Wasserstoffs, daß H_β mit allen Komponenten intensiv im Feld erscheint, obgleich sonst keine Spur von H_2 im Rohr vorhanden ist. Ferner mußte in Betracht gezogen werden, daß vielleicht irgendeine der Kittungen und Dichtungen mit Hahnfett gelegentlich durch stärkere Erwärmung Kohlenwasserstoffe abgab. Sogar Luft in ganz kleinen Spuren infolge einer Undichtigkeit konnte als Verunreinigung in Frage kommen, da die Quecksilberdiffusionspumpe auch dann noch Hochvakuum aufrecht erhalten kann, wenn die Undichtigkeit nur genügend klein ist.

Es wurden daher in einer langen Reihe von Versuchen dem Wasserstoff geringe Mengen von Luft, Stickstoff, Sauerstoff und Wasserdampf *regulierbar* beigemengt. Da stets mit strömendem H_2 gearbeitet wurde, wurde auch das Zusatzgas durch ein zweites Nadelventil hindurch aus einem Vorratsgefäß bezogen. Die Stärke des Zusatzes wurde so gewählt, daß noch gerade H_β in leidlicher Intensität in den Kanalstrahlen erschien. Der Stickstoff wurde aus Natriumacid gewonnen. Bei den Versuchen mit Wasserdampf wurde als zweites Vorratsgefäß ein solches benutzt, in dem das Wasser bzw. KOH oder Perhydrol mit flüssiger Luft eingefroren werden konnte, um zunächst die Apparatur evakuieren zu können. KOH und Perhydrol geben beide bei kleinen Drucken sehr viel Wasserdampf ab, der ja im Entladungsrohr sofort in seine Bestandteile dissoziiert. Bei einigen Versuchen wurde auch direkt Bombensauerstoff verwendet.

Alle diese Versuche ließen erkennen, daß die Reinheit des Gases mit dem Auftreten des Verschiebungseffektes *in gar keinem* Zusammenhang steht.

Dasselbe ist von der Oberflächenbeschaffenheit der Feldplatten zu sagen. Hierbei wurden Platten aus den verschiedensten Materialien wie Al, Cu, Fe, Ni und Holzkohle untersucht. Die Platten konnten in der Kathode der Fig. 10 an Stelle des Aluminiumrahmens eingesetzt werden.

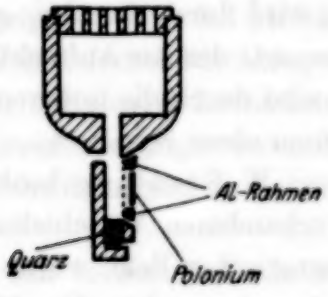


Fig. 10.

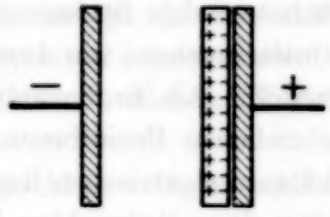


Fig. 11.

Die gegenüberliegende Spannungsplatte war stets vollständig aus dem zu untersuchenden Material verfertigt. Bei den Aluminium- und Holzkohlenelektroden wurde außerdem eine völlige Entgasung durch Erhitzen auf 500° C im Hochvakuum vorgenommen (zu diesem Ausheizen diente ein besonderes Rohr). Bei den Holzkohlenplatten wurde auch eine Beladung mit Argon und mit Jod ausgeführt. Nachdem die Platten im Hochvakuum stark erhitzt worden waren, wurde der Hahn zur Pumpe geschlossen und durch einen anderen Hahn Argon bzw. Joddampf einströmen gelassen. In diesem Gas blieben die Platten mehrere Stunden bis zur völligen Erkaltung.

Der Versuch mit Joddampf zeigte, in welcher kurzen Zeit hierbei ein Wiederausheizen im Entladungsrohr stattfindet, im Gegensatz zur H_2-Beladung einer Aluminiumplatte. Während anfangs überhaupt keine Spannung am Feld zu halten war und das ganze Rohr intensiv gelb leuchtete infolge des Jodbandenspektrums, war nach 10 Minuten die gewöhnliche Farbe der reinen Wasserstoffentladung wiederhergestellt. Wie schon erwähnt, war ein Einfluß auf die Rotverschiebung nicht vorhanden.

Es ist im Stark-Effekt nicht möglich, die Oberflächen der Feldplatten mit Isoliermaterial (Quarz, Glas) abzudecken. Denn es genügt ein 0,25 mm starkes Objektgläschen auf *einer* der beiden Feldplatten, um das Feld auf Null sinken zu lassen. Diese zunächst vielleicht merkwürdig erscheinende Tatsache dürfte ihren einfachen Grund darin haben, daß das im Stark-Effekt benutzte Feld ja keineswegs statisch ist. Vielmehr fließt wegen der Ionisation im Feldraum dauernd ein Strom zwischen den Platten, und die Spannungsdifferenz kann nur durch dauernde Stromzufuhr aufrechterhalten werden. Bringt man nun auf eine Feldplatte ein isolierendes Material, so werden in diesem Ladungen influenziert, die auch im ersten Moment ein Feld der früheren Stärke herstellen. Diese Feldstärke selbst aber sorgt dafür, daß im nächsten Moment die Influenzladung auf der Feldseite der Isolierplatte (s. Fig. 11) neutralisiert wird. Der Ladungstransport zwischen den Platten erfolgt so lange, bis keine Potentialdifferenz mehr besteht. Die von außen tatsächlich angelegte Spannung wird durch die übrig gebliebene Influenzschicht völlig neutralisiert. Kurz gesagt: der zur Aufrechterhaltung des Feldes notwendige Strömungsvorgang wird durch die isolierende Platte genau so unterbrochen, wie durch das Öffnen eines Schalters.

Magnetfeld. Als Ergänzung zu der von W. Steubing beobachteten, oben beschriebenen Beeinflussung einer vorhandenen Verschiebung durch ein parallel zum elektrischen liegendes magnetisches Feld, wurde auch der Einfluß eines dazu senkrechten Magnetfeldes untersucht. Das Magnetfeld lag hierbei senkrecht auch zur Kanalstrahlenrichtung; seine Kraftlinien verliefen also in der Beobachtungsrichtung. Es wurde für diese Versuche ein kleiner Elektromagnet benutzt, dessen durchbohrte Polschuhe über die Beobachtungstuben des Rohres gesetzt werden konnten. Er lieferte in der Mitte der Polschuhe 300 Gauß bei Dauerbetrieb. Ob ein Einfluß auf den Verschiebungseffekt vorhanden ist, war hier nicht sicher feststellbar.

Vorfelder. Während bei allen bisher beschriebenen Versuchen stets eine Beeinflussung der Wasserstoffatome *im* elektrischen Feld selbst versucht worden war, wurde bei den folgenden Versuchen eine Einwirkung auf die Kanalstrahlen *vor* ihrem Eintritt ins Feld vorgenommen. Und zwar wurde

ein elektrisches bzw. ein magnetisches Vorfeld in dem Kathodentopf — also oberhalb des eigentlichen Feldes — angebracht. Mit diesem Vorfeld konnten in Art der Wienschen Ablenkungsversuche[1]) alle zur Zeit des Durchgangs durch das Feld geladenen Teilchen aus dem Kanalstrahl abgelenkt werden. Auf diese Weise wurde erreicht, daß praktisch überhaupt keine Ladungsträger mehr in das eigentliche Aufspaltungsfeld gelangten. (Von den Umladungen durch Stöße auf der kurzen Strecke zwischen den beiden Feldern kann hierbei abgesehen werden.) Die Anordnung des elektrischen Vorfeldes zeigt Fig. 12. Die eine Feldplatte war fest mit dem Kathodentopf verschraubt, während die andere, spannungführende Platte von einer Quarztasche umgeben war, welche verhinderte, daß eine selbständige Entladung zur umgebenden Kathode hin auftrat. Außerdem schützte sie die Spannungsplatte vor dem Aufprall der Kanalstrahlen. Die Spannungszuführung erfolgte in einem besonderen Quarzröhrchen durch die Wasserkühlung hindurch. Zum Betrieb des Vorfeldes wurde eine kleine Stabilivoltanlage gebaut, die bei Strömen von einigen Milliampere Spannungen bis zu 4000 Volt lieferte. Die Anlage mußte einige Milliampere hergeben können, da durch die starke Ionisation im Kathodentopf ein unverhältnismäßig hoher Strom überging. Gewisse Schwierigkeiten bereitete die Beseitigung starker Schwingungen, zu denen das Rohr beim Betrieb mit Vorfeld anfangs neigte.

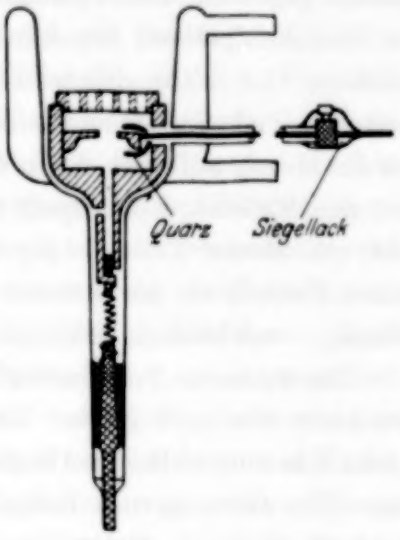


Fig. 12.

Bei den in der Kathode vorliegenden Abmessungen mußten für das Vorfeld $^4/_{10}$ der Betriebsspannung des Rohres ausreichen, um alle Ladungsträger so stark abzulenken, daß sie nicht mehr in das eigentliche Feld gelangen konnten. Aber obgleich Spannungen zwischen 250 und 3500 Volt bei einer Betriebsspannung von 6000 Volt angelegt wurden, zeigten die Aufnahmen keinen Unterschied gegenüber denen ohne Hilfsfeld.

Für die Versuche mit dem magnetischen Vorfeld wurde ein kleiner ringförmiger Elektromagnet benutzt, der in den Kathodentopf hineingesetzt wurde. Die Polschuhe waren schneidenförmig ausgebildet und standen sich in einem Abstand von 1,5 mm gegenüber. Sie lagen in 7 mm Abstand

[1]) W. Wien u. F. Harms, Handb. d. Experimentalphysik XIV, Kap. 8.

parallel über dem Kanalstrahlenspalt des Kathodentopfes. Ein Einfluß auf den Verschiebungseffekt war auch hier nicht feststellbar.

Verschiedene Schichten des Feldes. Besondere Beobachtungen hatten Anlaß gegeben, den Verschiebungseffekt in einzelnen, schmalen, parallel zu den Feldplatten liegenden Schichten des Feldes gesondert zu untersuchen. Es hatte sich nämlich gezeigt, daß das Spektrogramm in dem unteren Teil des Feldes eine stärkere Verschiebung der Komponenten als im oberen aufweist, wenn man das Feld so abbildet, daß sein Bild schräg auf den Spektrographenspalt zu liegen kommt. Es stammen in diesem Fall aber die oberen Teile des Spektrogramms aus der unmittelbaren Nähe der einen Feldplatte, die unteren aus der der anderen. Es erschien also notwendig, verschiedene Teile des Feldes gesondert zu untersuchen.

Bei unserem Feld haben wir es nun mit der Abbildung eines Selbstleuchters von sehr großer Tiefenausdehnung zu tun. Es trägt also alles Licht, das innerhalb des Abbildungskegels entsteht, mit zum Spektrogramm bei. Die Öffnung des Lichtkegels betrug bei den bisherigen Versuchen rund 7°. Bei einer Breite des Feldes von 1 mm und einer Tiefe von 20 mm liegen die Abbildungsverhältnisse im Feld also folgendermaßen (Fig. 13a):

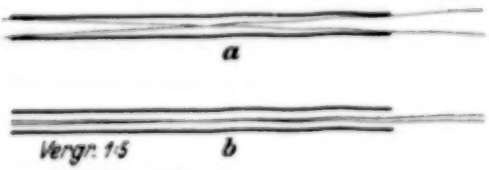


Fig. 13a u. b.

Man sieht, daß bei einer genauen Justierung des Rohres stets alle Schichten des Feldes Licht beitragen; jedoch überwiegt natürlich vollkommen das Licht, das aus der Nähe der optischen Achse stammt, gegenüber dem aus der Nähe der Platten, wegen der viel größeren Tiefe der leuchtenden Schicht. Mit dieser Einschränkung kann man also sogar bei dieser weiten Öffnung des Lichtkegels von einer Bevorzugung verschiedener Feldpartien sprechen. Die Justierung des Rohres war stets so durchgeführt worden, daß man sich zunächst durch Hineinsehen von rückwärts in das Feld davon überzeugte, daß das Bild des von der Kassette aus erleuchteten Spaltes deutlich im Feld zu sehen war. Danach wurde das Rohr in Betrieb genommen und durch Verschieben der Abbildungslinse L in Fig. 3 auf größte Helligkeit der Spektrallinie eingestellt. Dabei wurde natürlich die Stellung der Fig. 13a im allgemeinen nicht genau getroffen, da der Helligkeitsabfall bei Verschiebungen der optischen Achse innerhalb des Feldes nicht sehr stark ist. Die Hauptintensität der Spektrallinien stammte daher das eine Mal aus der Nähe der einen Feldplatte, das andere Mal aus der der anderen. Hierin liegt aber gerade, wie weiter unten klar wird, eine Voraussetzung für die Beobachtung verschieden starker Verschiebungseffekte.

Die geschilderte Art der Justierung war für gewöhnliche Stark-Effektaufnahmen vollkommen ausreichend. Für eine gesonderte Untersuchung einzelner Feldpartien mußten aber erst viel genauere Abbildungsverhältnisse geschaffen werden. Vor allem wurde die Abbildungslinse mit einer Blende überdeckt, die nur einen vertikalen Schlitz von 5 mm Breite freiließ. Das bewirkt eine Verkleinerung des abbildenden Winkels auf 1° (s. Fig. 13b). Leider bedeutet es natürlich auch eine empfindliche Herabsetzung der Lichtstärke. Die Belichtungszeit betrug jetzt gewöhnlich eine Stunde. Auch in der Art der Justierung wurde eine Änderung vorgenommen. Die Abbildungslinse wurde in der optischen Achse des Spektrographen unverrückbar befestigt. Ebenso wurde in dieser Achse hinter dem Rohr ein Fernrohr mit Teilung (Fig. 3) fest montiert, in dem die Lage des Spaltbildes — Spalt von hinten erleuchtet — zwischen den Feldplatten auf 0,1 mm genau festgestellt werden konnte. Das einzige, was jetzt beweglich gehalten wurde, war das Rohr selbst. Dieses wurde zwischen Wasserkühlung und Pumpstutzen von einer großen Schelle gehalten. Die Schelle war in einem Kreuztisch befestigt, der nicht nur eine feine Verstellung in horizontaler und vertikaler Richtung senkrecht zur optischen Achse ermöglichte, sondern noch zwei weitere Führungen besaß, die eine Drehung des Rohres um seine Längsachse und um eine horizontale Achse senkrecht zur Beobachtungsrichtung gestatteten. Mit dieser Einrichtung war es möglich, die Feldplatten genau parallel zur optischen Achse zu stellen und das Rohr um ganz geringe Beträge seitlich zu verschieben.

Nach einigen orientierenden Aufnahmen, die bereits deutlich eine Verschiedenheit des Verschiebungseffektes in den einzelnen Feldteilen zeigten, wurden in derselben Feldanordnung nacheinander zehn Aufnahmen gemacht, die an der geerdeten Feldplatte beginnend und in Schritten von 0,1 mm fortschreitend, den Effekt in den einzelnen Schichten des Feldes zeigen. Von diesen Aufnahmen ist jede zweite in Fig. 14 wiedergegeben (*s*-Komponenten; die oberste Aufnahme ist an der Erdplatte, die unterste an der Spannungsplatte gemacht). Die Aufnahmen unmittelbar an den Feldplatten zeigten natürlich geringere Intensitäten, da hier schon ein Teil des Abbildungskegels von der Feldplatte abgeblendet wird. Obgleich bei diesen die doppelte Belichtungszeit, wie bei den Aufnahmen in der Mitte des Feldes benutzt wurde, ist die Schwärzung auf der Platte sehr viel geringer als bei den anderen Aufnahmen. Es ist daher bei der Herstellung kontrastreicher Reproduktionen für den Druck bei diesen beiden Aufnahmen nicht gelungen, den Plattengrund ganz zu unterdrücken. Die Aufnahmen zeigen, wie die Rotverschiebung von einem Maximum an der geerdeten Feldplatte kon-

tinuierlich zu einem viel kleineren Wert an der Spannungsplatte absinkt. Ferner weisen die Aufnahmen selbst bei der stärksten Verschiebung gut getrennte Komponenten auf, im Gegensatz zu allen früheren Aufnahmen. *Damit wird aber auch der Grund der früheren Verwaschenheit der Komponenten klar*: Man mittelte stets über Gebiete verschieden großer Verschiebungseffekte.

Fig. 14.

Ein Umkehren der Feldrichtung änderte an dem Ergebnis nichts. Es trat also auch hier das Maximum der Rotverschiebung an der Erdplatte auf. Diese Verhältnisse wurden mehrfach nachgeprüft und *erwiesen sich als ausgezeichnet reproduzierbar*. Es mußte also geschlossen werden, daß der Gang der Rotverschiebung *nicht* durch das Vorzeichen des Feldes bedingt war. Bei diesen Versuchen hatte sich die Anordnung des Vorfeldes — zwar unbenutzt — noch in dem Kathodentopf befunden. Durch Herausnehmen und Wiedereinsetzen ließ sich nachweisen, daß diese den Gang der Rotverschiebung im Feld verursachte. Und zwar mußte *die rein mechanische Bremswirkung* der Feldbacken, die wie eine Schlitzblende das Kanalstrahlenbündel begrenzten, die Ursache der Rotverschiebung sein. Dabei zeigte es sich sofort, daß es *sehr* genau auf die Stellung dieser Schlitzblende gegenüber dem unteren Kanalstrahlenschlitz (vgl. Fig. 2) ankommt. Um diese Stellung meßbar variieren zu können, wurde eine Kathode konstruiert, welche im Kathodentopf eine Führung besaß, in der ein Schieber mit einem Schlitz von 1,5 mm Breite senkrecht zu diesem verschoben werden konnte. Diese verschiebbare Schlitzblende stand genau, wie vorher die Backen des Vorfeldes, in 7 mm Abstand parallel über dem Kanalstrahlenschlitz. Die Verschiebung erfolgte durch eine Schraube, die von außen durch einen Schliff gedreht werden konnte. Es brauchte also zur Verstellung des Schiebers das Rohr nicht geöffnet zu werden. Die Stellung des Schiebers konnte an einer Trommel mit Teilung auf Zehntelmillimeter genau abgelesen werden. Obgleich hier also das Öffnen des Rohres zwischen zwei Versuchen, durch das häufig Änderungen im Aufspaltungsbild verursacht

wurden, gänzlich vermieden war, wurde doch noch die Siebplatte durch ein Aluminiumdrahtnetz von 0,3 mm Drahtstärke und $0{,}6 \times 0{,}6\ \text{mm}^2$ freier Öffnung der Maschen ersetzt; denn man mußte nach den letzten Beobachtungen folgern, daß genau so wie die Backen des Vorfeldes auch die Löcher der Siebplatte als Blenden im Kanalstrahlengang wirkten. Dadurch, daß nach jedem Öffnen und Schließen des Rohres die Stellung der Löcher bzw. der ganzen Lochreihen gegenüber dem Kanalstrahlenschlitz etwas anders war als vorher — es war darauf natürlich anfangs nie besonders geachtet worden — ist die dauernde scheinbar regellose Veränderung der Verschiebungseffekte wahrscheinlich bewirkt worden. Durch das Drahtnetz wurde eine Blendenwirkung weitgehend vermieden; außerdem wurde noch seine Stellung zum Kanalstrahlenschlitz durch einen Zapfen ein für allemal festgelegt.

Der Schieber mit der Schlitzblende konnte gegen einen anderen ausgetauscht werden, der nur eine einzelne Kante als Blende besaß. Mit diesem wurde festgestellt, daß bereits eine einseitige Blende genügt, um den Verschiebungseffekt hervorzurufen. Es kommt nur darauf an, wie diese Kante zum Beobachtungsort steht. Beobachtet man z. B. unmittelbar an einer Feldplatte und die Blendenkante schneidet von oben, d. h. also in Richtung der Kanalstrahlen gesehen, gerade mit dieser ab, so wird Symmetrie beobachtet. Ragt sie dagegen, von oben gesehen, etwas in das Feld hinein, so zeigt das Spektrogramm Violettverschiebung; steht sie aber etwas gegenüber der Feldplatte zurück, so tritt Rotverschiebung auf. Die Verschiebungen der Blende, um die es sich hierbei handelt, sind sehr gering. Bezeichnet man die Stellung der Blende nach der in Fig. 15 eingezeichneten Skale, so wurde an dem dort bezeichneten Beobachtungsort ein Maximum der Rotverschiebung erreicht für die Blendenstellung zwischen $+0{,}1$ und $+0{,}3$ mm; ebenso ein Maximum der Violettverschiebung zwischen $-0{,}1$ und $-0{,}3$ mm. Zwischen beiden liegt bei 0,0 ein Gebiet der Symmetrie. Ebenso nimmt beim Überschreiten der optimalen Blendenstellungen die Größe der Verschiebung wieder ab. Eine Abnahme der Intensität an dem Beobachtungsort der Fig. 15 infolge der dachartigen Schirmwirkung der Blende wird erst bemerkbar, wenn die Blende schon mehr als 0,5 mm über die Feldöffnung ragt. Dies zeigt, daß der Kanalstrahl entweder an sich

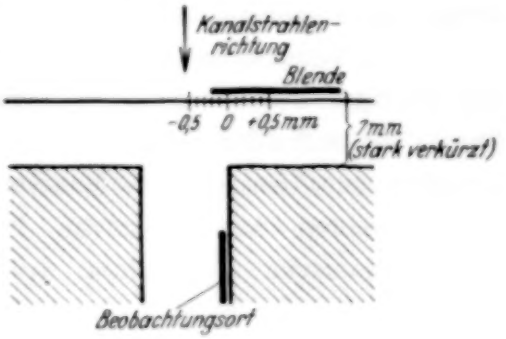


Fig. 15.

stark diffus ist, oder daß an der Blende eine Art Streuung erfolgt. Wie stark diese Streuung ist, ließ sich bei Versuchen mit einem anderen Schieber beobachten, welcher an Stelle der einfachen Schlitzblende drei solche im Abstand von 1 mm übereinanderliegende Blenden besaß. Bei diesem wurden auch die Backen der zweiten und dritten Blende, die ja eigentlich im „Schatten" der obersten waren, noch in einem fast millimeterbreiten Streifen von Kanalstrahlen getroffen. Das Kanalstrahlenbündel ist also hinter einer jeden Blende stark diffus. Man kann daher die Ergebnisse über den untersuchten Verschiebungseffekt auch so formulieren: *Das Verhalten der Kanalstrahlatome des Wasserstoffs im Stark-Effekt ist verschieden, je nachdem sie von der den Kanalstrahl einseitig begrenzenden Kante aus in den „Schattenraum" der Kante oder nach vorn gestreut werden. Die in den „Schattenraum" gestreuten Atome zeigen Violettverschiebung, die nach vorn gestreuten Rotverschiebung. Es existiert jeweils ein günstigster Streuwinkel, nach dessen Überschreitung die Verschiebung wieder abnimmt.*

Im folgenden sollte untersucht werden, ob die Form der streuenden Kante von Einfluß ist. Hierzu wurde die schon oben beschriebene dreifache Schlitzblende sowie ein Schieber benutzt, der statt einer schneidenförmigen Kante eine 5 mm starke, gerade abgeschnittene Platte besaß. Die Wirkung war bei allen Formen dieselbe. Ferner erwies sich auch das Material der Blende als einflußlos. Insbesondere ist es *gleichgültig*, ob die Blende aus *leitendem* oder *isolierendem* Material besteht, ob sie also elektrisch aufgeladen werden kann oder nicht. Nach allem kommt es daher nur auf die rein mechanische Abblendung des Bündels und die damit verbundene Streuung aller die Blendenkante treffenden Kanalstrahlenteilchen an.

Es erschien jetzt notwendig, einzelne Punkte nochmals nachzuprüfen. Dazu hatte man nur die Stellung von Blende und Beobachtungsort maximaler Verschiebung entsprechend zu wählen. Es wurde auf diese Weise vor allem festgestellt, daß eine Verschiebung von H_β ohne elektrisches Feld nicht stattfindet. Möglicherweise wird aber die Schärfe (Linienbreite) der unzerlegten Linie meßbar verändert, doch ist eine sichere Prüfung mit den jetzigen optischen Mitteln nicht möglich, sondern muß auf anderem Wege (z. B. interferometrisch) durchgeführt werden. Daß Doppler-Effekte, an die man wegen der oben vermerkten Streuung der Kanalstrahlen denken könnte, den Verschiebungseffekt nicht beeinflussen, war durch Neigungsversuche am Entladungsrohr genau geprüft worden.

Helium. Des weiteren wurden dieselben Versuche mit Helium ausgeführt. Die Linien 4472 sowie 4922 und 4388 Å, die alle zum Teil unsym-

metrische Aufspaltungen im elektrischen Feld erfahren, zeigten keinerlei Verschiebungen des Aufspaltungsbildes. Dies gilt auch für den Fall, daß H_2 dem He zugemischt wird. *Während auf diesen Aufnahmen H_β stark verschoben erscheint, sind die Heliumlinien unbeeinflußt.* Sollten also die He-Linien gleichem Einfluß unterliegen, so müssen die Effekte sehr viel kleiner als bei H sein.

Zum Schluß sei noch etwas Grundsätzliches zur Untersuchung des Stark-Effektes nach der Kanalstrahlenmethode bemerkt. Nach den vorliegenden Untersuchungen muß festgestellt werden, daß bei kleinen Feldstärken die oft wahrgenommene Verwaschenheit der Komponenten in viel stärkerem Maße durch Überlagerung von Verschiebungen als durch Feldschwankungen hervorgerufen wird. (Man vergleiche hierzu z. B. die Fig. 1 einerseits und die Fig. 4 oder 14 andererseits. In beiden Fällen war die Konstanz des Feldes während der Aufnahmen gleich gut. Aber Fig. 1 wurde mit unabgedeckter Abbildungslinse, die anderen beiden Figuren mit schmalem Abbildungskegel und allen zuletzt beschriebenen Vorsichtsmaßnahmen aufgenommen.) Daraus folgt im besonderen, daß eine Untersuchung des Stark-Effektes zweiter Ordnung, besonders aber eine *quantitative* Nachprüfung der Theorie, wegen der möglichen Überlagerung sekundärer Verschiebungen, wenn überhaupt, nur möglich ist bei Anwendung äußerster Vorsicht und so extrem hoher Feldstärken, daß alle Verschiebungen sekundärer Art vollständig vernachlässigt werden können gegenüber dem Effekt zweiter Ordnung.

Zusammenfassung.

I. Es wurde nachgewiesen, daß die anomalen Verschiebungen im Stark-Effekt des Wasserstoffs weder hervorgerufen noch beeinflußt werden:

1. durch Richtung und Vorzeichen des elektrischen Feldes;
2. durch Entladungsbedingungen und Gasdruck;
3. durch Raum- oder Wandaufladungen;
4. durch Fremdgase, elektrische Ladungsträger beiderlei Vorzeichens oder Umladungsvorgänge.

II. Sie erweisen sich aber als abhängig von der *Vorgeschichte der Wasserstoffatome im Kanalstrahlenbündel* vor ihrem Eintritt ins elektrische Feld. Und zwar ist maßgebend die diffuse Streuung der Atome an einer das Kanalstrahlenbündel begrenzenden Kante. Das Maximum der Verschiebung tritt ein innerhalb eines schmalen, bei sehr kleinen Streuwinkeln gelegenen Winkelbereiches. Und zwar erfolgt die Verschiebung:

1. *Nach Violett* bei den in den „Schattenraum" der Blende gestreuten Atomen.

2. *Nach Rot* bei den nach vorn gestreuten Atomen.

III. Unter Umständen, die bei H maximale Verschiebung bewirken, zeigt He keine Beeinflussung, woraus zu folgern ist, daß der Effekt bei H allein oder zum mindesten besonders stark auftritt [1]).

IV. Eine Streuung der Wasserstoffatome an Begrenzungsstücken der Kanäle ist im Stark-Effekt nach der Kanalstrahlenmethode *niemals völlig* auszuschließen, so daß Untersuchungen über den Stark-Effekt zweiter Ordnung selbst bei großer Dispersion und Konstanz der experimentellen Bedingungen zu Entscheidungen über die Richtigkeit der Theorie kaum führen können.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, aus deren Mitteln die gesamte Hochspannungsanlage beschafft ist, sind wir zu besonderem Danke verpflichtet; desgleichen der Helmholtzgesellschaft zur Förderung der physikalisch-technischen Forschung, die uns die Mittel für die Entladungsröhren aus Quarzglas bewilligte.

Breslau, Physikal. Inst. d. Univ., Abt. für angewandte Physik.

---

[1]) *Anmerkung bei der Korrektur.* Neueste Untersuchungen an einem 3 m-Konkavgitter haben gezeigt, daß der Effekt ebenfalls bei He, allerdings in viel schwächerem Maße als bei H, auftritt.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Trondheim.)

Raman-Effekt und Konstitution der Moleküle. VII.

Depolarisation der Raman-Frequenzen cis- und trans-isomerer Verbindungen. Raman-Frequenzen in CH_2Br_2 und ihre Polarisation.

Von **B. Trumpy** in Trondheim.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Mai 1934.)

Es wurde der Polarisationszustand der Raman-Linien in Cis- und Trans-Dichloräthylen sowie in Methylenbromid gemessen. Vielen Raman-Frequenzen der Cis-Form haben einen recht hohen Depolarisationsgrad, und mehrere der Linien sind vollständig depolarisiert. Die Trans-Form dagegen ist durch gut polarisierte Raman-Frequenzen charakterisiert. Aus dem Molekülbau der beiden Formen in Verbindung mit Symmetriebetrachtungen im Sinne von Placzek ist dies Resultat leicht zu erfassen. Die Messungen an CH_2Br_2 schließen sich an frühere Messungen von CH_2Cl_2 an.

1. Einleitung. Die Raman-Frequenzen verschiedener cis- und trans-isomerer Verbindungen sind früher mehrmals gemessen worden. Die Raman-Spektren der beiden Isomere sind meistens, namentlich im Gebiet der tiefen Frequenzen, sehr verschieden, was auf die verschiedene Lage der Atome zurückzuführen ist. Es ist aber nicht in einem einzigen Falle gelungen, die Spektren der Isomere völlig zu deuten und eine Unterscheidung zwischen cis- und trans-isomer aus den Frequenzwerten durchzuführen. Eine Zuhilfenahme der Placzekschen Symmetrieuntersuchungen[1]) zeigt, daß das Raman-Spektrum des Cis-Isomers viel linienreicher sein muß als dasjenige des Trans-Isomers, eine Forderung, die mit rein empirischen Tatsachen gut übereinstimmt. Nur in Verbindung mit quantitativen Polarisationsmessungen der Raman-Frequenzen können aber die Symmetriebetrachtungen zu einer vollständigen Einordnung der Spektren von Cis- und Trans-Isomeren führen.

Wir haben deshalb den Depolarisationsgrad der Raman-Frequenzen von Cis- und Trans-Dichloräthylen gemessen und geben im folgenden die Resultate wieder. Weiter ist in Verbindung mit früheren Arbeiten (VI)[2]) der Depolarisationsgrad der Raman-Linien des CH_2Br_2-Moleküls gemessen.

2. Experimentelles. Es wurde für diese Versuche ein besonderer lichtstarker Spektrograph mit Rutherford-Prisma gebaut. Die Dispersion betrug um 40 bis 50 Å/mm innerhalb des benutzten Spektralbereiches. Bei der

[1]) G. Placzek, Rayleigh-Streuung und Raman-Effekt, Handb. d. Radiologie VI, S. 316, 1934. [2]) B. Trumpy, ZS. f. Phys. **88**, 226, 1934.

Aufnahme der π- und σ-Schwingungen wurde ein Wollaston-Prisma verwendet. Die Aufstellung sowie weitere experimentelle Einzelheiten sind an anderer Stelle eingehend beschrieben worden (l. c.). Um eine wohldefinierte Einfallsrichtung des Primärlichts zu bekommen, wurde das Licht der Quecksilberlampe durch ein Kanalsystem mit Öffnungen von 1 cm in das Raman-Rohr geschickt. Der Abstand zwischen Lampe und Rohr war 12 cm.

Die Expositionszeit betrug für die Cis-Trans-Chloräthylene ungefähr 100 Stunden. Für das Methylenbromid wurde wegen der geringen Menge mit einem sehr engen Rohr gearbeitet. Die Öffnungswinkel des Lichtkegels mußten sehr klein gewählt werden, und die Expositionszeit betrug deshalb ungefähr 200 Stunden. Das Methylenbromid wird während der Belichtung infolge Abspaltung von Brom mit der Zeit gelb gefärbt. Es lohnt sich deshalb, jede 24 Stunden den Versuch für kurze Zeit zu unterbrechen, um das Methylenbromid durch Waschen mit einer Sulfitlösung zu entfärben.

Die Resultate des folgenden Paragraphen beziehen sich auf Raman-Linien, die durch die Quecksilberlinie 4358 erregt sind. Nur die Linien mit $\Delta\nu$ um 2800 bis 3100 cm^{-1} sind durch 4047 erregt.

3. Resultate. In den Tabellen 1 und 2 geben wir die Resultate der Polarisationsmessungen für die Chloräthylene wieder. Weiter sind die photometrisch gewonnenen Intensitäten (I) beigefügt. Wir möchten aber zu diesen Zahlen bemerken, daß sie nicht durch Integration der Photometerkurven, sondern durch einen einfachen Vergleich der Maximalintensitäten der Linien bestimmt sind. Die so gewonnenen Intensitäten stimmen sehr gut mit den auf gewöhnliche Weise abgeschätzten Intensitätswerten. Die ϱ-Werte der Tabellen sind mit Hilfe eines Mikrophotometers und einer Intensitätsschwärzungsskale ermittelt worden (l. c.).

Tabelle 1.

Cis-Dichloräthylen.

$\Delta\nu$ cm^{-1}	J	ϱ
171	18	0,50
407	10	0,82
561	5	0,88
711	15	0,05
806	0,5	—
880	1	D
1180	10	0,7
1586	15	0,08
1688	2	D (?)
3078	20	0,31
3158	1	D (?)

Tabelle 2.

Trans-Dichloräthylen.

$\Delta\nu$ cm^{-1}	J	ϱ
350	20	0,29
752	5	0,7 (u)
840	6	0,08
1271	15	0,2
1575	10	0,07
1625	0,5	P
1690	1	P
3072	10	0,2
3140	1	D (?)

D und *P* bedeutet, daß die entsprechende Linie depolarisiert bzw. polarisiert abgeschätzt wurde. Wir möchten übrigens zu den Resultaten folgendes bemerken: Erstens haben wir die von Bonino, Brüll und Pestemer[1]) angegebenen Linien 714 und 1184 in Trans-Chloräthylen nicht wiederfinden können. Sicher sind diese Linien nicht mit der von Pestemer angegebenen Intensität vorhanden, und da in der Cis-Form zwei sehr starke Linien dieselben Frequenzen haben, ist es wohl noch fraglich, ob die Frequenzen 714 und 1184 der Trans-Form als reelle Frequenzen angesehen werden dürfen, oder ob sie auf Verunreinigungen der Cis-Form zurückgeführt werden können.

Als Hauptresultat der Untersuchung möchten wir hervorheben: Die Raman-Frequenzen der Cis-Form haben in vielen Fällen einen recht hohen Depolarisationsgrad, und mehrere der Linien sind vollständig depolarisiert.

Fig. 1. Ramanfrequenzen von Cis- und Transdichloräthylen und ihre Polarisation.

Die Transform dagegen ist durch gut polarisierte Raman-Frequenzen charakterisiert. Keine einzige Linie haben wir bei dieser Form als vollständig depolarisiert nachweisen können. Die Messung der Linie $\Delta\nu = 752$ ist aber wegen einer teilweisen Überdeckung durch die Linie 840, von 4347 erregt, nicht ganz zuverlässig. Der angegebene Wert $\varrho = 0{,}7$ ist deshalb vielleicht etwas zu niedrig. Die Linien 1271 und 3072 liegen einander auch so nahe, daß die ϱ-Werte für diese Linien nicht mit der gewöhnlichen Genauigkeit angebbar sind. Der bemerkenswerte Unterschied des Polarisationszustandes der Raman-Linien in Cis- und Trans-Dichloräthylen geht aus der Fig. 1 besonders klar hervor. In dieser Figur sind die depolarisierten Frequenzen ($\varrho = {}^6/_7$) voll eingezeichnet, die polarisierten dagegen sind gestrichelt.

4. Diskussion. Die Konfiguration der cis- und trans-isomeren Verbindungen $C_2H_2Cl_2$ sind in der Fig. 2 wiedergegeben. Wie schon von Placzek[2]) hervorgehoben wurde, hat das Cis-Isomer die Symmetrie C_{2v}, und sämtliche Eigenschwingungen sind damit im Raman-Spektrum erlaubt. Das Transisomer hat die Symmetrie C_{2h} mit einem Symmetriezentrum.

Die Hälfte aller Eigenschwingungen ist somit zum Zentrum antisymmetrisch und ist daher im Raman-Spektrum als Grundton verboten.

[1]) G. B. Bonino u. L. Brüll, ZS. f. Phys. **58**, 194, 1929; M. Pestemer, Wien. Ber. **139** [2a], 667, 1930. [2]) G. Placzek, l. c.

Dieser Satz erklärt das Resultat unserer Polarisationsmessungen. Das Raman-Spektrum des Trans-Isomers muß nämlich infolge dieses Satzes hauptsächlich aus polarisierten Frequenzen bestehen, was auch mit unseren Messungen in bester Übereinstimmung ist.

Leider verfügen wir nicht über Ultrarotmessungen der zwei Isomere, und eine vollständige Einordnung ist deshalb schwierig.

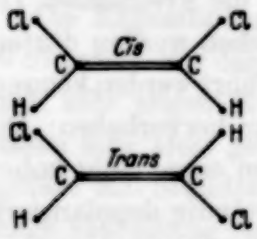


Fig. 2. Cis- und Trans-dichloräthylen.

Das Transisomer muß sechs Grundfrequenzen besitzen, wovon fünf totalsymmetrisch und eines antisymmetrisch sind. Der letzteren Schwingung, wo die Atome senkrecht zur Molekülebene schwingen, dürfen wir, nach unseren Polarisationsmessungen, die Frequenz 752 zuschreiben. Eine einfache Berechnung der Drehimpulse zeigt, daß die Wasserstoffatome an dieser Schwingung stark teilnehmen. Ihre Amplitude ist ungefähr die dreifache der Amplitude der Kohlenstoffatome, während die Chloratome an dieser Schwingung nur wenig teilnehmen.

Die fünf totalsymmetrischen Schwingungen sind wahrscheinlich den polarisierten Frequenzen: 350, 840, 1270, 1690 und 3070 zuzuordnen.

In dem Cisisomer sind sieben antisymmetrische und fünf symmetrische Grundschwingungen erlaubt, und die Einordnung ist deshalb hier noch komplizierter. Die Frequenzen 407, 561, 880, 1180 (?), 1688 und 3158 sind nach unseren Messungen den antisymmetrischen, dagegen 171, 711, 1586 und 3078 den symmetrischen Schwingungen zuzuordnen. Mit den Hauptforderungen der Symmetrielehre von Placzek stehen unsere Messungen in bester Übereinstimmung. Eine vollständige Einordnung muß aber, bis Ultrarotmessungen vorliegen, offen bleiben. Etwas kann schon jetzt, mit Hilfe von Analogieschlüssen durch Vergleich der eingeordneten Raman-Spektren von C_2H_4 bis C_2Cl_4, über Einzelheiten der Zuordnung gesagt werden. Wir möchten auf diese Sache später zurückkommen und verweisen vorläufig auf eine Arbeit von Mecke[1]).

5. Messungen an CH_2Br_2. In Verbindung mit einer früheren Arbeit über CH_2Cl_2[2]) sind auch Polarisationsmessungen an CH_2Br_2 ausgeführt worden. In Tabelle 3 sind die Resultate zusammengestellt. Leider ist das Spektrum wegen der früher erwähnten experimentellen Schwierigkeiten vorläufig recht unvollständig.

Die Linie 1390 ist als depolarisiert abgeschätzt. Zwar gibt die photometrische Messung der von der Quecksilberlinie 4358 erregten Linie einen Depolarisationsgrad etwas niedriger als $^6/_7$. Diese Linie ist aber von der

[1]) R. Mecke, ZS. f. phys. Chem. (B) **17**, 19, 1932. [2]) B. Trumpy, l. c.

stark polarisierten Frequenz 2986, die von der Quecksilberlinie 4078 erregt wird, überdeckt, und der Depolarisationsgrad fällt deshalb etwas zu niedrig aus. Für die Abschätzung wurde die schwache, von der Erregerlinie 4048 stammende Frequenz benutzt. Das Spektrum des CH_2Br_2-Moleküls zeigt große Ähnlichkeiten mit demjenigen von CH_2Cl_2, und die entsprechenden Linien zeigen auch denselben Depolarisationszustand (l. c.). In Fig. 3 sind die Spektren der beiden Moleküle zusammengestellt. Die Messungen brauchen an dieser Stelle keine besondere Diskussion; wir weisen in dieser

Tabelle 3.

$\Delta\nu$ cm^{-1}	J	ϱ
175	16	0,40
578	20	0,12
639	4	0,89
1390	1	D
2986	7	0,10
3050	1	0,85

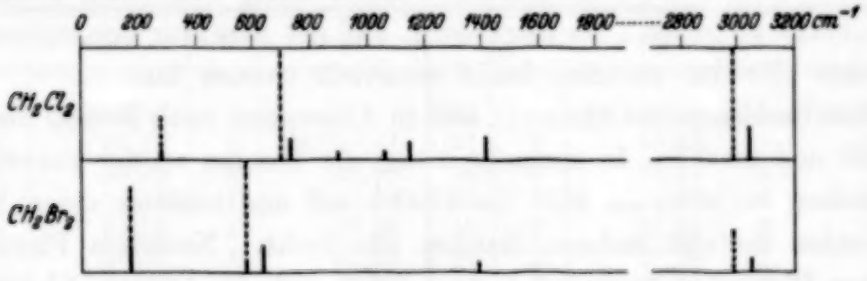


Fig. 3.

Verbindung auf die frühere Arbeit VI hin. Nur möchten wir besonders hervorheben, daß die Frequenz 1390 auch in diesem Falle einen sehr hohen Depolarisationsgrad hat. Diese Frequenz ist von Kohlrausch als die niedrige Frequenz der Gruppe CH_2 gedeutet worden. Sie sollte aber, dieser Deutung nach, jedenfalls in Molekülen vom Typus CH_2Cl_2 und CH_2Br_2 totalsymmetrisch sein und deshalb, wenn die Spur durch einen Zufall nicht verschwindet, einen kleinen Depolarisationsgrad haben. Dies ist aber sowohl für CH_2Cl_2 als für CH_2Br_2 gar nicht der Fall; eine Tatsache, die gegen die obenerwähnte Deutung der Frequenz um 1400 in CH_2Cl_2 und CH_2Br_2 zu sprechen scheint.

Zum Schluß möchten wir den Stiftungen „Den Tekniske Höiskoles Fond“ und „Nationalgaven til Chr. Michelsen“, die diese Arbeit mit Geldmitteln wesentlich unterstützt haben, herzlich danken.

Trondheim, Physikalisches Institut der Techn. Hochschule, Juni 1934.

Ein Bandenspektrum des Se_2.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von **E. Olsson** in Stockholm.

(Eingegangen am 20. Juni 1934.)

Die Rotationsstruktur der Selenbanden im Gebiete $\lambda\lambda$ 3700 bis 3900 Å deuten ein $^1\Sigma_u^+ \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$-System an. Prädissoziation und Isotopieeffekt werden kurz beschrieben. Se_{80} hat keinen Kernspin. Eine verbesserte Kantenformel wird aufgestellt.

Die Kernschwingungsanalyse des Bandenspektrums des Selens hat dazu geführt, in diesem Spektrum fünf verschiedene Systeme anzunehmen[1] [2] [3]. Die Feinstruktur der Banden ist jedoch in keinem Falle bekannt. Zweck der vorliegenden Untersuchung war, einen Beitrag zu dieser Frage zu geben. Es zeigte sich, daß die Struktur der sogenannten α-Banden (Nevin) ziemlich leicht ermittelt werden konnte.

Dies Bandensystem erstreckt sich in Absorption nach Rosen zwischen $\lambda\lambda$ 4150 und 3200 Å. In Emission hören die Banden an der kurzwelligen Seite schon bei etwa $\lambda\lambda$ 3600 bis 3700 Å auf und nach größeren Wellen hin werden sie von anderen Banden überdeckt. Nachdem Platten in kleinerer Dispersion vermuten ließen, daß gerade im Gebiete $\lambda\lambda$ 3700 bis 4100 Å die Verhältnisse besonders übersichtlich sind, wurde hier eine Aufnahme des Emissionsspektrums in der dritten Ordnung eines großen Konkavgitters (Dispersion 0,58 Å/mm) gemacht. Die Lichtquelle war ein Geissler-Rohr aus Quarz. Fünf Banden konnten ausgemessen werden, von denen drei $\lambda\lambda$ 3708, 3761 und 3813 ganz frei von lästigen Überlagerungen waren.

In bezug auf die Struktur der Banden stellten sich folgende Tatsachen heraus. Jede Bande besteht aus einfachen R- und P-Zweigen, und auch bei hoher Rotationsquantenzahl ließ sich keine Aufspaltung erkennen. Zwei andere Linienfolgen, die sich, mehr oder weniger verschoben, in jeder Bande wiederfanden, wurden dem isotopen Molekül $Se_{78}Se_{80}$ zugeschrieben. Denn aus der folgenden Tabelle von Aston[4] geht hervor, daß gerade diese Verbindung eine Intensität haben soll, die mit der hier geschätzten in Übereinstimmung steht. Die anderen Isotope geben noch schwächere Banden.

Isotopengewichte	74	76	77	78	80	82
Proz. Zusammensetzung . . .	0,9	9,5	8,3	24,0	48,0	9,3

[1] B. Rosen, ZS. f. Phys. **43**, 69, 1927. — [2] T. E. Nevin, Nature **126**, 13, 1930. — [3] M. Moraczewska, ZS. f. Phys. **62**, 270, 1930. — [4] F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. London (A) **132**, 487, 1931.

Die Hauptbanden hatten den doppelten Linienabstand im Verhältnis zu dem Isotop. Jede zweite Linie fiel also aus, und hiermit ist festgestellt, daß in dem symmetrischen Molekül $Se_{80}Se_{80}$ kein Kernspin vorhanden ist[1]).

Eine auffallende Erscheinung bei den Banden $\lambda\lambda$ 3708, 3761 und 3813 war die Prädissoziation. Es wurde bemerkt, daß an der Stelle, wo die Serien abbrachen ($K' = 49$), die Linien noch die volle Intensität und Schärfe hatten. Weil die drei obengenannten Banden nach der Kernschwingungsanalyse von Rosen einen gemeinsamen oberen Zustand haben, wurde angenommen, daß der obere Zustand der prädissoziierende war, und diese Annahme wurde später bei der Numerierung der Linien benutzt.

Tabellen.

A. Hauptbanden (Se^2_{80}).

Bande λ 3708. $v' = 10$, $v'' = 4$.

J''	I	$R(J)$	I	$P(J)$	J''	I	$R(J)$	I	$P(J)$
8	1	26960,58			32	2 *u*	26943,00	2	26934,17
10	1	60,12	1	26957,14	34	2	40,38	1	31,10
12	1	59,29	1	55,99	36	0	37,71	2	27,71
14	1	58,45	1	54,54	38	2	34,76	2	24,19
16	1	57,52	1	52,98	40	2	31,51	2	20,57
18	1	56,22	1	51,25	42	2	28,28	1	16,83
20	1	54,86	1	49,33	44	2	24,91	2	12,79
22	1	53,37	1	47,22	46	2	21,30	2	08,67
24	0	51,54	1	44,82	48	2	26917,49	2	26904,37
26	1	49,79	0	42,48	50			2	26899,77
28	1	47,65	2	39,84			Abbrechen		
30	1	45,49	2	37,21					

Bande λ 3761. $v' = 10$, $v'' = 5$.

J''	I	$R(J)$	I	$P(J)$	J''	I	$R(J)$	I	$P(J)$
0	0	26579,87			28	2	26566,38	2	26558,61
2	0	79,87	1	26579,03	30	2	64,19	1	55,86
4	0	79,87	2	78,37	32	2	61,84	3	52,94
6	2	79,57	1	77,73	34	2 *u*	59,21	3	49,83
8	2	79,12	2	76,69	36	1	56,59	2	46,61
10	2	78,76	2	75,82	38	3	53,74	3	43,18
12	1	77,99	2	74,57	40	3	50,56	3	39,60
14	2	77,06	2	73,17	42	2	47,38	2 *u*	35,79
16	2 *u*	76,10	2	71,54	44	3	43,98	3	31,88
18	2	74,93	2	69,84	46	3	40,42	3	27,77
20	2	73,49	0	67,92	48	3 *u*	26536,68	3	23,48
22	2	71,99	2	65,80	50			3	26519,01
24	3	70,31	2	63,61			Abbrechen		
26	0	68,44	2	61,18					

[1]) Vgl. St. Rafałowski, Acta Phys. Pol., **2**, 119, 1933.

Bande λ 3813. $v' = 10$, $v'' = 6$.

J''	I	$R(J)$	I	$P(J)$	J''	I	$R(J)$	I	$P(J)$
12	1	26198,52	0	26195,16	34	3	26180,21	3	26170,81
14	0	97,88	1	93,78	36	3	77,53	3	67,58
16	1	96,80	1	92,15	38	3	74,69	3	64,20
18	0	95,61	1	90,67	40	3	71,64	2 *u*	60,61
20	1	94,23	3	88,61	42	3	68,46	0	56,93
22	1	92,75	3	86,57	44	3	65,20	3	53,04
24	1	91,21	2	84,35	46	3	61,64	3	48,99
26	3	89,19	0	82,04	48	3	26157,95	3	44,79
28	3	87,16	3	79,40	50			2	26140,37
30	2	85,02	2	76,72					
32	0	82,69	3	73,83			Abbrechen		

Bande λ 3885. $v' = 8$, $v'' = 6$.

J''	I	$R(J)$	I	$P(J)$	J''	I	$R(J)$	I	$P(J)$
16	1	25727,79	2	25723,06	38	1	25706,40	2	25695,87
18	1	26,50	1	21,39	40	1	03,57	2	92,45
20	0	25,23	2	19,56	42	3	00,48	3	88,87
22	1	23,82	1	17,65	44	3	25697,28	2	85,08
24	1	22,27	0	15,39	46	3	93,82	3	81,13
26	2	20,45	0	13,12	48	2	90,25	3	77,01
28	1	18,50	1	10,72	50	2	86,32	3	72,63
30	1	16,39	1	08,01	52	2 *u*	82,12	3	68,07
32	1	14,16	2	05,24	54	2	25687,08	2	25663,11
34	0	11,82	2	25702,27					
36	1	09,11	2	25699,15					

Bande λ 3907. $v' = 9$, $v'' = 7$.

J''	I	$R(J)$	I	$P(J)$	J''	I	$R(J)$	I	$P(J)$
20	2 *u*	25583,49	1	25577,74	44	1	25555,36	2 *u*	25543,13
22	0	81,95	2 *u*	75,80	46	1	51,99	3	39,27
24	0	80,35	0	73,60	48	1	48,40	2	35,13
26	1	78,60	1	71,28	50	2	44,72	2	30,90
28	3	76,57	1	68,79	52	2	40,76	1	26,48
30	2	74,53	1	66,13	54	1	36,68	2	21,87
32	3 *u*	72,27	2	63,35	56	2	32,51	2	17,01
34	0	69,85	1	60,46	58	3	28,00	2	12,14
36	2	67,30	3	57,26	60	3	23,21	2	06,92
38	2	64,56	3	53,98	62	3	18,47	2	25501,48
40	3	61,65	2	50,60	64	2	25513,57	1	25496,01
42	2	58,66	3	47,04	66			1	25490,40

B. Isotope Banden ($Se_{78}Se_{80}$). $v' = 10$, $v'' = 4$.

J''	I	$R(J)$	I	$P(J)$	J''	I	$R(J)$	I	$P(J)$
29		—	0	26943,29	42		—	1	26922,22
30	1	26950,77		—	43	1	26932,17	0	20,24
31		$R(26)$*	2	41,28	44	1	30,35	2	18,20
32	0	48,42		$P(28)$	45		—	1	16,11
33		$P(22)$		—	46	1	26,80		—
34	0	46,01		—	47		$R(44)$	1	11,72
35		—	0	35,01	48	0	26923,06	1	09,59
36	0	43,29	1	33,23	49			0	07,32
37		—		$R(40)$	50			0	26904,71
38		$R(34)$	1	29,76			Abbrechen		
39	1	38,80		—					
40		$P(30)$	1	26,06	* Diese Bezeichnungen gelten für die Linien der Hauptbande.				
41	0	35,61		$P(38)$					

$v' = 10$, $v'' = 5$.

J''	I	$R(J)$	I	$P(J)$	J''	I	$R(J)$	I	$P(J)$
26			0	26564,59	39	2	55,40	0	26544,45
27			0	63,22	40		$R(38)$	2	42,66
28		$P(18)$		$R(32)$	41	2	26552,17	0	40,75
29		—		—	42		$R(40)$	2	38,81
30	0	26567,59		$R(34)$	43	0	48,83	0	36,87
31		$R(28)$	0	57,65	44	0	47,05	2	34,85
32	0	65,13	1	56,23	45	1 u	45,21	1	32,69
33	0	63,91	2	54,66	46	2	43,52	2	30,71
34	1	62,54		$P(32)$	47	1 u	26541,66	1	28,58
35		$P(26)$	2	51,38	48		$P(40)$	1	26,33
36	0	59,79		$P(34)$	49			0	26523,81
37		—	0	48,01	50				—
38	2	56,93	0	46,29			Abbrechen		

$v' = 10$, $v'' = 6$.

J''	I	$R(J)$	I	$P(J)$	J''	I	$R(J)$	I	$P(J)$
16			0	26193,31	34	0	26181,14		$R(40)$
17				—	35	0	79,77	1	26170,00
18			0	91,66	36	1	78,48		$R(42)$
19				$P(18)$	37	0	77,00	1	66,66
20			0	89,73	38	2	75,52	2	64,97
21				$P(20)$	39	1	74,05	1	63,12
22			0	87,57	40	1	72,48	1	61,31
23				—	41		$P(34)$	0	59,42
24			0	85,40	42	2	69,18	0	57,47
25				—	43		$P(36)$	0	55,62
26	0	26190,23	0	82,96	44	0	65,55	1	53,55
27		$R(26)$	0	81,67	45		—	0	51,55
28	0	88,21		—	46	1	62,37	1	49,51
29		$R(28)$	0	78,96	47	0	60,01	0	47,43
30	0	86,07		$R(36)$	48	1	26158,23	1	45,23
31		$R(30)$	0	76,13	49			1	43,06
32	0	83,84		$R(38)$	50			0 u	26140,94
33		—	0	73,16			Abbrechen		

$v' = 8$, $v'' = 6$.

J''	I	$R(J)$	I	$P(J)$	J''	I	$R(J)$	I	$P(J)$
20			1	25717,86	36	1 *u*	25707,27	0	25696,86
21			1	16,77	37		—	0	95,51
22	1	25722,03	1	15,78	38	0	03,97	0	93,50
23	0	21,13	1	14,53	39	1	02,55	0	92,07
24	0	20,21	0	13,42	40		—	0	89,95
25		—	0	12,26	41	1	25699,55	0	88,51
26		$R(28)$		—	42		—	0	86,65
27		$P(22)$		—	43	1	96,57	0	84,79
28	1	16,77	0	08,32	44	1	95,08	0	82,78
29		$P(24)$		—	45	0	93,09	1	80,62
30	1	14,53	0	05,85	46	1	91,74	0	78,48
31	0	13,12	0	04,45	47	1	89,60	0	76,75
32	0	12,26	0	03,04	48		—	1	74,68
33		—	0	01,60	49	0	85,98	0	72,30
34	0 *u*	10,06	0	25700,02	50		—	0	25670,01
35	0	08,61		—	51	0	25681,83		

$v' = 9$, $v'' = 7$.

J''	I	$R(J)$	I	$P(J)$	J''	I	$R(J)$	I	$P(J)$
26			1	25568,37	40		$R(42)$		$P(42)$
27				—	41	0	25556,94	1	25545,72
28			1	65,73	42		$R(44)$	1	43,90
29				—	43	0	53,75	1	41,89
30		$P(26)$	2	63,04	44		$R(46)$	0	39,62
31	0	25570,33		$R(40)$	45	2	50,13	0	37,58
32	3	69,46	1	60,14	46		$R(48)$	1	35,51
33		—		$R(42)$	47		$P(42)$	0	33,52
34	0	66,72		$P(36)$	48	0	45,29	0	31,85
35		—	1	55,65	49		$P(44)$	1	29,70
36	0	64,30		$P(38)$	50	0	41,56	0	27,40
37		—	1	52,44	51	0	39,62	1	25,30
38	1	61,33		$P(40)$	52	0	25537,58	1	25523,03
39	1	59,84	0 *u*	49,08					

Der Isotopieeffekt konnte schon durch Kantenmessungen festgestellt werden. Für die Bande λ 3708 wurde die Aufspaltung in dieser Weise zu 5,63 cm^{-1} bestimmt, für die Bande λ 3761 zu 3,45 cm^{-1} und für λ 3813 zu etwa 1,38 cm^{-1} (über genauere Werte siehe weiter unten). Jedesmal lag die schwächere Kante ($Se_{78}Se_{80}$) im Verhältnis zu der stärkeren ($Se_{80}Se_{80}$) nach höheren Wellenzahlen hin. Die berechneten Werte der Isotopieaufspaltung sind im Gegenteil negativ. Diese Unstimmigkeit wird leicht beseitigt, wenn wir annehmen, daß die Anfangsniveaus von Rosen und Nevin zu niedrig numeriert sind, und zwar wird die beste Übereinstimmung erreicht, wenn wir die Nummern der Anfangsniveaus um fünf Einheiten erhöhen. Die bisher gemessenen Banden sollen also in der folgenden Weise

bezeichnet werden λ 3708: 10′—4″, λ 3761: 10′—5″, λ 3813: 10′—6″, λ 3885: 8′—6″ und λ 3907: 9′—7″. Eine leichte Umrechnung der Nevinschen Formel ergibt folgenden Ausdruck für die Köpfe der Banden.

$$\nu = 26010 + 283{,}7\,(v' + \tfrac{1}{2}) - 2{,}42\,(v' + \tfrac{1}{2})^2 - [387{,}8\,(v'' + \tfrac{1}{2}) - 0{,}63\,(v'' + \tfrac{1}{2})^2].$$

Die Berechnung der Rotationskonstanten konnte nicht mit großer Genauigkeit durchgeführt werden. Bei der Kleinheit der Kombinationsdifferenzen verursacht schon ein Fehler von 0,1 cm^{-1} eine allzu große Ungenauigkeit bei der Berechnung von B und D. Bevor ausgedehntere Messungen vorliegen, scheint es darum angebracht, die theoretischen Werte von D zu benutzen, und den Einfluß von D auf die Kombinationsdifferenzen durch Korrektionsglieder zu beseitigen. Es ergaben sich folgende B-Werte:

B'_8	$= 0{,}0685\ cm^{-1}$	B''_4	$= 0{,}0894\ cm^{-1}$
B'_9	$= 0{,}0685$	B''_5	$= 0{,}0893$
B'_{10}	$= 0{,}0681$	B''_6	$= 0{,}0888$
		B''_7	$= 0{,}0886$

Man darf hiernach wohl B'_e auf etwa 0,070 und B''_e auf 0,091 cm^{-1} schätzen. Daraus folgt $I'_e = 400 \cdot 10^{-40}$ und $r'_e = 2{,}4 \cdot 10^{-8}$ cm, $I''_e = 300 \cdot 10^{-40}\ g \cdot cm^2$ und $r''_e = 2{,}1 \cdot 10^{-8}$ cm.

Wir sind jetzt imstande, eine Berechnung des Isotopieeffektes aus den beobachteten Bandenlinien durchzuführen. In der Formel für den Rotationsisotopieeffekt

$$\Delta F_i = (\varrho^2 - 1)\,B_e J(J+1) - (\varrho^3 - 1)\,\alpha_e (v + \tfrac{1}{2})\,J(J+1) + (\varrho^4 - 1)\,D_e J^2 (J+1)^2$$

können wir das Glied mit D_e weglassen, wenn wir uns auf Linien mit $J < 50$ beschränken. α' und α'' können wir bzw. gleich 0,0002 und 0,0003 cm^{-1} setzen. Der berechnete Rotationsisotopieeffekt wird von dem beobachteten abgezogen bzw. hinzugefügt, je nachdem die Banden nach kleineren bzw. größeren Wellenzahlen von der Nullage des Bandensystems liegen. Der in solcher Weise gefundene Kernschwingungseffekt zeigt sich gut konstant für die Linien innerhalb einer Bande. Aus den einwandfreien nicht überlagerten Linien ergaben sich im Mittel folgende numerische Werte:

für die Bande	10′—4″	Aufspaltung 5,92 cm^{-1}
	10′—5″	3,58
	10′—6″	1,19
	8′—6″	— 1,75
	9′—7″	— 2,90

Aus diesen Werten können wir die Nullage des Bandensystems nach der Näherungsformel

$$\Delta \nu_i = (\varrho - 1) \cdot \nu_{v' v''}$$

bekommen. Aus den fünf Werten erhält man im Mittel $\nu_e = 26020$, was in guter Übereinstimmung steht mit dem 26010 in der obigen Kernschwingungsformel.

Zuletzt einige Worte über den Typus dieses Spektrums. Wir haben es wohl hier mit Banden von dem Grundzustand des Moleküls zu tun, weil sie stark in Absorption auftreten. Wider alle Erwartung scheint dieser aber kein $^3\Sigma$-Zustand zu sein. Von den in Frage kommenden $^1\Sigma_g^+$ und $^1\Sigma_u^-$ ist wohl $^1\Sigma_u^-$ in dem Grundzustande unwahrscheinlich. In einem $^1\Sigma_g^+$-Zustand haben bei Atomen mit gerader Protonenzahl die Rotationsniveaus mit geradem J-Wert das größte statistische Gewicht. Daß dies der Fall ist, zeigte sich auch bei der Berechnung der Rotationskonstante D. Eine Erhöhung oder Verminderung der Rotationsquantenzahl um eine Einheit gibt einen anormalen D-Wert. Somit spricht nichts gegen die Annahme eines $^1\Sigma_u^+ \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$-Systems.

Aller Wahrscheinlichkeit nach gehört auch die von Przeborski[1]) untersuchte Tellurbande zu derselben Klasse. Der Verfasser wird eine weitere Analyse dieses Spektrums durchzuführen versuchen.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. E. Hulthén, der mir die Anregung zur Untersuchung der Schwefelgruppe gab, meinen herzlichen Dank sagen.

Stockholm, Physikalisches Institut der Universität, Juni 1934.

---

[1]) A. Przeborski, ZS. f. Phys. **63**, 280, 1930.

Über den Gleichrichter- und Photoeffekt am Siliciumcarbiddetektor.

Von **Paul Specht** in Halle (Saale).

Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juni 1934.)

Untersuchungen über die Ventilwirkung des SiC-Detektors ergeben das Vorhandensein zweier Komponenten. Die erste wird in der aus SiO_2 bestehenden Sperrschicht lokalisiert. Dieser Sperrschichteffekt tritt nur bei geringer Belastung des Gleichrichters auf. Er zeichnet sich durch gute Ventilwirkung (Verhältnis der Ströme beider Richtungen etwa 1 : 1000) und starke Abhängigkeit vom Spitzenmaterial aus. Die zweite Komponente hat ihren Sitz im Kristallvolumen und verursacht die Ventilwirkung bei höheren Stromstärken. Der Volumeneffekt ergibt relativ schlechte Gleichrichtung (Verhältnis der Ströme beider Richtungen 1 : 2) und ändert sich kaum beim Wechsel des Elektrodenmaterials. Die Ventilrichtung beider Effekte verläuft entgegengesetzt, der Übergang von einem zum anderen erfolgt je nach der Dimension der Grenzschicht stetig oder unstetig. — Ähnlich wie die Ventilwirkung weist auch der lichtelektrische Effekt am SiC-Detektor ausgeprägte Abhängigkeit vom Berührungspunkt auf. Bei diesen Untersuchungen werden Photospannungen bis zu 2 Volt Leerlaufspannung erzielt, die entsprechenden Stromstärken liegen im Gebiet 10^{-9} bis 10^{-12} Amp. Lichtelektrische, empfindliche Punkte weisen stets besonders gute Sperrschichtventilwirkung auf. Der Einfluß der Lichtintensität, des Winkels der auftreffenden Strahlen und die Temperaturabhängigkeit der Photo-EMK werden untersucht. — Theoretische Erwägungen über beide Effekte zeigen vielfach Parallelen mit entsprechenden Erscheinungen anderer Stoffe.

Einleitung. Für die Auswahl des SiC-Kristalls zur Untersuchung des Detektorproblems sprechen folgende Erwägungen. Im allgemeinen ändern sich die elektrischen Eigenschaften eines Kristalldetektors stark bei Variation der Berührungsstelle. Um sachlich einwandfreie Ergebnisse zu erhalten, ist also zunächst die Forderung aufzustellen, daß bei zahlreichen Messungen an der gleichen Kontaktstelle keine nennenswerten Änderungen der Ventilwirkung auftreten. Dieses Postulat der Reproduzierbarkeit wird von Carborundkristallen bei Beachtung genügender Vorsichtsmaßregeln relativ gut erfüllt und zwar aus folgenden Gründen: SiC besitzt im Gegensatz zu anderen gleichrichtenden Mineralien einen ziemlich hohen spezifischen Widerstand, wodurch das Auftreten stärkerer Ströme, die durch Temperung und Oxydation Veränderungen der Oberfläche bewirken können, leicht vermieden werden kann. Ferner zeichnet es sich durch bedeutende mechanische Härte aus. Diese Eigenschaft ermöglicht es, eine Kristallfläche mehrmals unter verschiedenen Bedingungen zu untersuchen, ohne wesentliche Deformationen des Kristalls durch den Spitzendruck befürchten zu müssen.

Stand der Forschung. Aus den Arbeiten von O. W. Lossew[1]) und B. Claus[2]) ergibt sich für den Gleichrichtungsmechanismus des SiC-Detektors folgendes Bild. Die Kristalle sind durch ihre Entstehung bei hohen Temperaturen mit einer dünnen oberflächlichen Oxydschicht von SiO_2 behaftet. Durchschlagsuntersuchungen ergeben die Dicke der Sperrschicht zu etwa 10^{-5} cm. Von vornherein ist anzunehmen, daß ihr Vorhandensein einen Einfluß auf die Ventilwirkung haben wird. Da auch an anderen Detektormaterialien der Einfluß derartiger Sperrschichten sichergestellt ist, so ist eine Entfernung der Schicht von Interesse. Sie kann auf zwei prinzipiell verschiedenen Wegen erfolgen. Zunächst läßt sie sich chemisch durch Abätzen mit Flußsäure beseitigen. Eine Zerstörung ist außerdem durch Abschleifen und Deformation möglich. Erzeugen läßt sich eine Schicht hohen Widerstandes aus SiO_2 durch Anwendung höherer Temperaturen, z. B. durch elektrisches Glühen.

Im Stromspannungsverlauf äußert sich diese Sperrschicht so, daß sie die Charakteristik in zwei Teile zerlegt, und zwar dadurch, daß sie bei bestimmten Spannungen durchschlagen wird und somit bei der betreffenden Potentialdifferenz einen starken, spontanen Stromanstieg verursacht. Theoretisch müßte SiC nach seiner Strüktur durchsichtig und isolierend sein. Das vorliegende Material ist im günstigsten Falle durchscheinend und zeigt ausgeprägte Leitfähigkeit. Diese verläuft außerdem unipolar. Es ist naheliegend, für das abweichende Verhalten Verunreinigungen verantwortlich zu machen. Was die Richtung der Ventilwirkung anbetrifft, so ergibt sich bei SiC-Kristallen ohne SiO_2-Schicht eine Bevorzugung der Elektronenstromrichtung Spitze—Kristall. Bei Kristallen, die mit einer Quarzschicht behaftet sind, wird bei niederen Spannungen manchmal der umgekehrte Gleichrichtereffekt beobachtet. Bei Spannungssteigerung verringert sich dieser allmählich und geht in den normalen Effekt über.

Untersuchung der Ventilwirkung.

Die zunächst angestellten Versuche dienten der Untersuchung der Grenzschichtleitfähigkeit. Die Messungen erfolgten mit einem hochempfindlichen Galvanometer in der Potentiometerschaltung. Zur Strombegrenzung bei plötzlichem Durchschlag befanden sich im Galvanometerkreis geeignete Schutzwiderstände (Hochohmwiderstände).

---

[1]) O. W. Lossew, Phil. Mag. **6**, 1024, 1928; Phys. ZS. **30**, 920, 1929. — [2]) B. Claus, Ann. d. Phys. (5) **11**, 331, 1931; **14**, 644, 1932.

Fig. 1 gibt den Verlauf der Charakteristik wieder. Dieser zeigt ein starkes Überwiegen der positiven Komponente, wobei unter positiver Komponente stets der Elektronenstrom Kristall—Spitze verstanden werden soll. Hierbei wurde im allgemeinen keine zeitlich konstante Leitfähigkeit beobachtet, sondern der Stromdurchgang näherte sich asymptotisch einem Grenzwert.

Eingehende Versuche wurden angestellt, um den Charakteristikverlauf vom Einsetzen des meßbaren Stromes bis nach dem Durchschlag an der gleichen Kontaktstelle festzustellen. Hierbei ergab sich im allgemeinen das

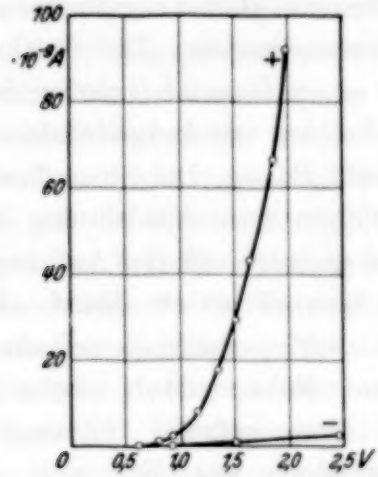


Fig. 1. Stromspannungscharakteristik vor dem Durchschlag.

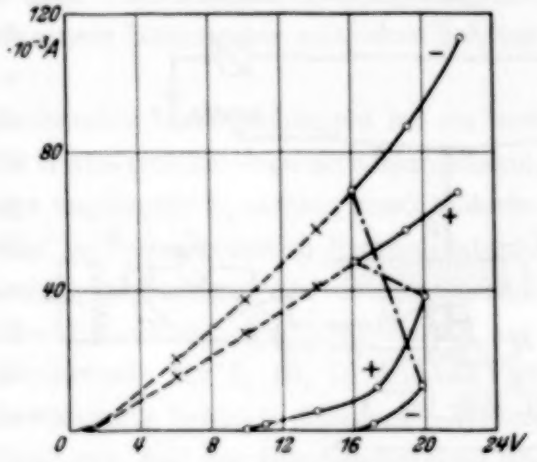


Fig. 2. Kennlinien vor und nach dem Durchschlag an der gleichen Kontaktstelle.

in Fig. 2 dargestellte Bild. Aus der Aufnahme geht hervor, daß der Stromeinsatz bei positiver Spitze bei geringeren Spannungen erfolgt als in umgekehrter Richtung. Im Gebiet des Durchschlages (gestrichelt gezeichnet) überschneiden sich die Kennlinien. Bei höheren Spannungen tritt deshalb die entgegengesetzte Ventilrichtung auf. Infolge der Deformation der Quarzschicht ist dieser Vorgang meist nicht reproduzierbar. Bei Wiederholung der Messungen konnte vielfach kein Wechsel der gerichteten Leitfähigkeit mehr festgestellt werden.

Nachdem die Richtung des Sperrschichtgleichrichtereffektes untersucht worden war, dienten weitere Messungen der Aufgabe, den Einfluß des Spitzenmaterials zu klären. Zu diesem Zwecke wurde ein bestimmtes Gebiet der Kristalloberfläche mit der Kontaktspitze in regelmäßigen Abständen abgetastet und die gleichgerichtete Komponente durch Mittelwertbildung über die große Anzahl der an den verschiedensten Stellen erhaltenen Werte ermittelt. Um reproduzierbare Messungen zu erhalten, wurden hierbei wesentlich geringere Sperrschichten benutzt, die so erhalten wurden,

daß ein Kristall vollkommen abgeätzt und dann längere Zeit der Luft ausgesetzt wurde. Auf derartigen Kristallen bildet sich durch langsame Luftoxydation allmählich eine dünne Sperrschicht. Die Abtastungen wurden mit folgender Apparatur durchgeführt (s. Fig. 3). Der Kristall A befand sich, nur in der Waagerechten verschiebbar, auf dem Mikrometerkreuz M. Über ihm hing in einer senkrechten Führung F die Spitze S. An S und A ließ sich durch das Potentiometer Po eine veränderliche Spannung legen. Der Kontakt zwischen beiden hatte einen Ausschlag des Stromzeigers I zur Folge. Beim Abtasten einer Kante ergab sich die Begrenzungslinie der Kristalloberfläche durch Feststellung der Kurzschlußstellen der Spitze mit der Einschmelzmasse. Die Spitze S war mit einem Glasstab G verbunden, der an einem stromdurchflossenen Platindraht P hing. Bei Stromdurchgang erfolgte eine Ausdehnung des Drahtes, wodurch sich der Aufhänger auf den Kristall senkte. Durch eine Hülse H konnten verschiedene Spitzen an dem Führungsstab befestigt werden. Voraussetzung für exakte Untersuchungen war, daß sich die Spitze während einer Messung nicht auf der Kristalloberfläche verschob. Um den Einfluß mechanischer Erschütterungen zu beseitigen, wurde die gesamte Apparatur auf einem Betonsockel hoher stationärer Masse, der auf einem massiven Steinsockel ruhte, aufgebaut.

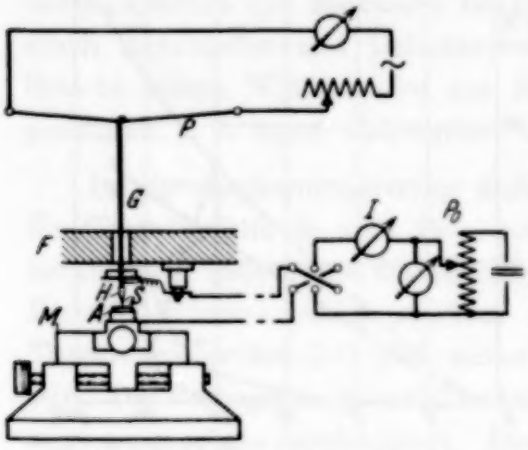


Fig. 3. Abtastapparatur zum punktweisen Untersuchen der Ventilwirkung.

Zunächst wurde eine hexagonale Kristallfläche, die auch unter dem Mikroskop keine Unebenheiten aufwies, mit Spitzen verschiedenen Materials, aber nahezu gleichen Durchmessers bei einem Druck von 40 g Belastung untersucht. Die Berührungsflächen der Spitzen wurden so ermittelt, daß die Elektrode auf eine berußte Glasplatte gesenkt und der erzielte Abdruck unter dem Mikroskop mikrometrisch ausgemessen wurde. Durch diese Methode läßt sich allerdings nicht die wahre Kontaktfläche ermitteln, da die Rußschicht eine endliche Dicke besitzt. Bei Verwendung einer gleichmäßig berußten Glasplatte werden indessen die Abdrücke im gleichen Maße vergrößert, so daß eine Entscheidung über das Verhältnis der Dicken möglich ist. Im folgenden wird daher immer von „scheinbarer" Berührungsfläche die Rede sein, worunter die Größe des Abdruckes auf einer berußten Glasplatte verstanden wird.

Es ergab sich nun, daß die einzelnen Werte nur dann einigermaßen reproduzierbar waren, wenn die Stromstärke in einem mittleren Meßbereich von etwa $5 \cdot 10^{-4}$ bis $5 \cdot 10^{-3}$ Amp. lag. Bei größeren Strömen bewirkten die durch Joulesche Erwärmung hervorgerufenen Veränderungen eine dauernde Widerstandsverminderung. Bei geringeren Stromstärken erfolgte keine konstante Einstellung des Meßinstrumentes, vielmehr nahm die Leitfähigkeit mit der Zeit meist ab. Endlich wurde noch festgestellt, daß die bei einer bestimmten Spannung gemessenen Stromwerte von der Zeit abhingen, in welcher die Spannung von Null bis zum Endwert gesteigert worden war. Deshalb wurde bei sämtlichen Messungen die Steigerung der am Detektor liegenden Spannung nach einem bestimmten zeitlichen Schema durchgeführt.

Naheliegend war nun, alle vergleichenden Untersuchungen bei ein und derselben Spannung auszuführen. Dies erwies sich indessen als unzureichend, weil sich der Gleichrichtereffekt mit der angelegten Spannung stark änderte. Auch das Verhältnis der Änderung war bei verschiedenem Spitzenmaterial keine konstante Größe, sondern spannungsabhängig. Aus diesem Grunde wurde an sämtlichen Meßpunkten die Gleichrichtungscharakteristik aufgenommen, und zwar wurden die Stromwerte für 5, 10, 15 und 20 Volt festgestellt. Die durch Joulesche Erwärmung bewirkte temporäre Widerstandsverminderung wurde derart eliminiert, daß der Stromdurchgang abwechselnd in beiden Richtungen beobachtet wurde. Die umstehende Tabelle 1 zeigt eine so erhaltene Aufnahme einer Fläche von 6 · 3 Punkten. Diese sind in ein Koordinatensystem eingeordnet und entsprechend mit $x_m y_n$ bezeichnet. Für jeden Berührungspunkt sind die Stromstärken beider Richtungen in mA angegeben. Der Abstand zweier benachbarter Punkte betrug hierbei 100 μ, die verwandte Stahlspitze besaß bei 40 g Belastung einen scheinbaren Durchmesser von 38,2 μ. Die beigefügte Skizze (Fig. 4) zeigt die Lage der abgetasteten Fläche in bezug auf die nächste Randlinie. Derartige punktweise Untersuchungen einer abgegrenzten Fläche wurden ebenfalls mit anderen Spitzenmaterialien durchgeführt.

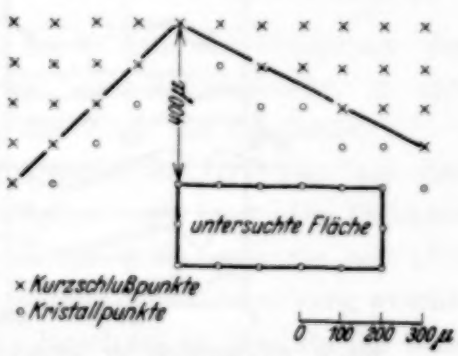


Fig. 4. Lageplan der abgetasteten Fläche.

Die in Fig. 5 dargestellten Kurven zeigen die Abhängigkeit der Stromstärke vom Berührungspunkt für Spitzen aus Eisen, Kupfer und Messing. Die Punkte sind für alle neun Kurvenzüge die gleichen, nämlich zehn

Tabelle 1.
Elektrische Daten einer Fläche von 6 · 3 Punkten.
Stromangaben in mA.

V	$-J$	$+J$	$-J$	$+J$	$-J$	$+J$	$-J$	$+J$	$-J$	$+J$	$-J$	$+J$
	$x_0\ y_0$		$x_1\ y_0$		$x_2\ y_0$		$x_3\ y_0$		$x_4\ y_0$		$x_5\ y_0$	
5	0,096		0,075		0,090		0,066		0,114		0,114	
10	1,08	0,003	1,04		1,08	0,001	1,14	0,001	1,25		1,21	0,001
15	2,97	0,027	2,97	0,011	2,88	0,027	3,18	0,025	3,51	0,025	3,48	0,065
20	6,10	0,186	6,20	0,123	3,65	0,272	6,50	0,366	7,40	0,456	6,55	0,366
	$x_0\ y_1$		$x_1\ y_1$		$x_2\ y_1$		$x_3\ y_1$		$x_4\ y_1$		$x_5\ y_1$	
5	0,105		0,142		0,135		0,123		0,120		0,105	
10	1,42	0,001	1,28	0,001	1,29	0,001	1,42		1,35	0,009	1,21	0,001
15	3,69	0,036	3,33	0,045	3,36	0,033	3,60	0,045	3,66	0,105	3,48	0,066
20	6,95	0,309	6,55	0,408	6,60	0,405	6,95	0,459	7,15	0,486	7,40	0,585
	$x_0\ y_2$		$x_1\ y_2$		$x_2\ y_2$		$x_3\ y_2$		$x_4\ y_2$		$x_5\ y_2$	
5	0,075		0,093		0,039		0,066		0,084		0,111	
10	1,12		1,23		0,695	0,001	1,01	0,001	1,05	0,001	1,19	0,002
15	3,09	0,039	3,33	0,042	2,27	0,015	3,09	0,011	2,91	0,015	3,22	0,072
20	6,20	0,474	6,60	0,336	5,05	0,180	6,60	0,154	5,90	0,180	6,40	0,195

Kontaktstellen, die mit einem Abstand von 100 μ auf einer Geraden der Kristallfläche liegen. Ihre Abstände sind auf der Ordinate abgetragen, die Abszissen geben die beobachteten Ströme in mA an. Die Spannungen 10, 15 und 20 Volt bei negativer Spitze wurden als Parameter gewählt. Aus

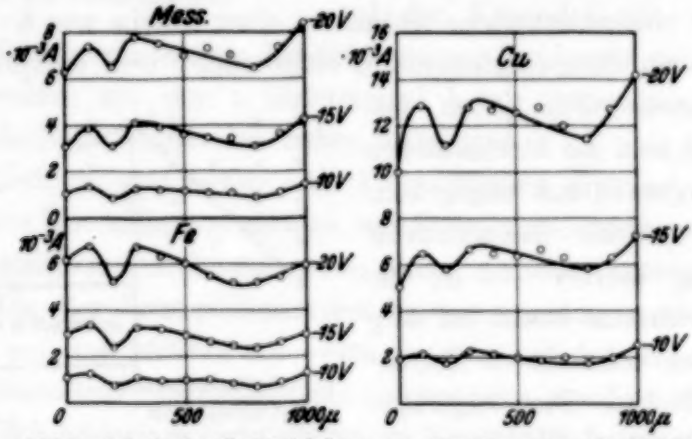


Fig. 5. Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Berührungspunkt bei Variation des Spitzenmaterials.

der untersten Kurve, die den Stromdurchgang bei Benutzung einer Stahlspitze für 10 Volt angibt, geht der unterschiedliche Stromverlauf an den einzelnen Stellen deutlich hervor. Bei 15 Volt haben sich diese Niveauunterschiede schon stärker ausgeprägt, und bei 20 Volt weisen sie noch größere Differenzen auf. Wie die entsprechenden Aufnahmen für Messing

und Kupfer ergeben, bleibt der allgemeine Charakter der Kurve bei Wechsel des Berührungsmaterials durchaus erhalten. Die Stromstärke ist indessen bedeutend angewachsen, und die Abweichungen vom Mittel treten ebenfalls stärker hervor. Eine genauere Auswertung zeigte, daß die Schwankung bei den verschiedenen Spannungen und Metallen gute Proportionalität mit der mittleren Stromstärke aufwies. Die mittlere Abweichung betrug für Stahl 7,6%, für Messing 7,9% und für Kupfer 7,8% der durchschnittlichen Stromstärke. Die Differenz der einzelnen Werte liegt unterhalb der Meßgenauigkeit.

Aus den punktweise aufgenommenen Stromspannungskurven lassen sich nun die mittleren Gleichrichtungscharakteristiken der untersuchten Fläche bei Benutzung verschiedener Spitzen berechnen. Fig. 6 zeigt die Kennlinien eines bestimmten Gebietes, die bei Verwendung von den drei Spitzenmaterialien erhalten wurden. Zunächst fällt hierbei auf, daß der Stromdurchgang bei positiver Spitze bei Stahl und Messing nicht sofort einsetzt, sondern erst bei etwa 10 Volt Spannung meßbare Beträge ($> 10^{-7}$ Amp.) erreicht. Ist die positive Komponente einmal aufgetreten, dann steigt sie bei Spannungserhöhung sehr stark an, bedeutend stärker jedenfalls als die Stromstärke in entgegengesetzter Richtung. Bei positiver Spitze wächst der Strom bei Steigerung der Spannung um 5 Volt durchschnittlich um eine Zehnerpotenz, in umgekehrter Stromrichtung jedoch nur um das Zwei- bis Dreifache.

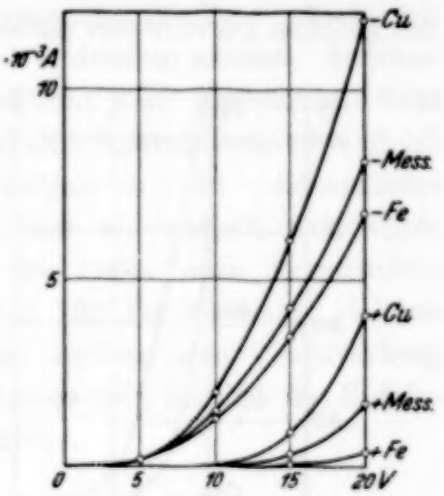


Fig. 6. Gleichrichtungskurven verschiedener Spitzenmaterialien.

Als Gleichrichtereffekt wurde im folgenden der Quotient aus den Stromstärken bei negativer und positiver Spitze bezeichnet. Die Differenz beider Werte ergibt wohl direkt die gleichgerichtete Komponente, sagt aber nichts über ihr Verhältnis aus, das zur Beurteilung der Ventilwirkung wesentlicher ist als der bloße Zahlenwert. Dieser Bruch ist ein Maß für die Güte der Gleichrichtung, sein reziproker Wert gibt an, welcher Prozentsatz des Stromes bei Wechselstrombelastung unverändert hindurchgelassen wird. Der Gleichrichtereffekt sinkt infolge der oben geschilderten Tatsachen mit steigender Spannung.

In Fig. 7 ist diese Spannungsabhängigkeit des Gleichrichtereffektes graphisch dargestellt. Auf der Abszisse wurde die Spannung in Volt auf-

getragen, als Ordinate der Quotient der Stromstärken beider Richtungen. Aus der Kurve erkennt man, daß die Ventilwirkung bei der Stahlspitze am stärksten ausgeprägt ist, bei Messing ist sie bedeutend kleiner, und für Kupfer erreicht sie nur noch geringe Beträge. Aus dem Kurvenverlauf ist ferner ersichtlich, daß die Gleichrichtung ungefähr exponentiell mit der Spannung abnimmt. Das Abfallen erfolgt um so steiler, je größer die bei geringen Potentialen erzielte unipolare Leitung ist, also am stärksten bei Stahl und am schwächsten bei Kupfer. Mit wachsender Spannung wird der Einfluß der Spitzenmaterialien kleiner: die drei Kurven nähern sich in ihrem unteren Teile immer mehr.

Es war bereits erwähnt worden, daß die benutzten Spitzen nicht genau den gleichen Durchmesser hatten. Um die Werte der einzelnen Abtastungen

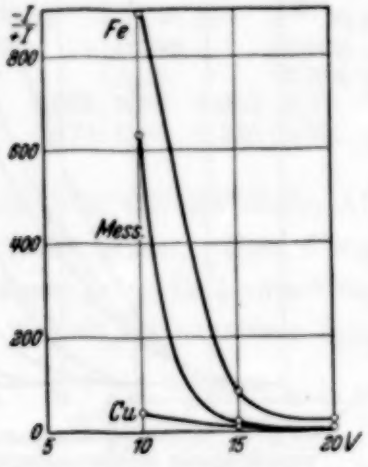


Fig. 7. Spannungsabhängigkeit des Gleichrichtereffektes.

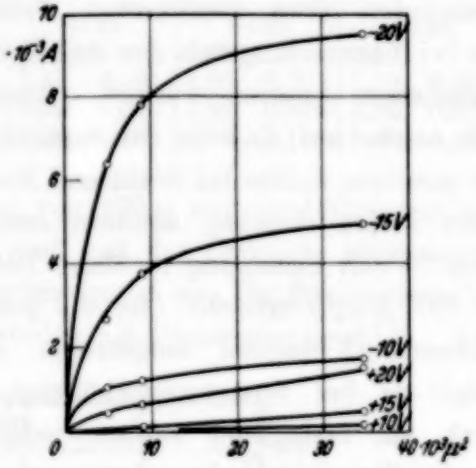


Fig. 8. Stromstärke in Abhängigkeit von der Berührungsfläche.

aufeinander beziehen zu können, mußte deshalb der Einfluß der Berührungsfläche auf den Gleichrichtereffekt festgestellt werden. Deshalb wurden Spitzen gleichen Materials, aber verschiedener Dicke in ähnlicher Weise durch zahlreiche Abtastungen untersucht. Da nun die Kontaktfläche der Spitzen mikrometrisch ausgemessen war, konnte der Einfluß der Spitzendicke auf die Stromstärke ermittelt werden. In Fig. 8 ist als Abszisse die Berührungsfläche in Einheiten von 1000 μ^2 aufgetragen, die Ordinate stellt die entsprechenden Stromwerte dar. Parameter ist die jeweils angelegte Spannung. Die betreffenden Kurven verlaufen stark gekrümmt, die Neigungsänderung wächst mit zunehmender Stromstärke.

Mit Hilfe dieser Kurven wurden die Messungen verschiedener Spitzenmaterialien auf ein und dieselbe Berührungsfläche, nämlich die von Stahl

reduziert. Bei den vorher mitgeteilten Versuchsdaten ist diese Korrektur bereits angebracht worden.

Abschließend seien noch kurz einige Versuche geschildert, die dazu dienen sollten, die beiden wesentlichen Komponenten des Gleichrichtereffektes an SiC voneinander getrennt beobachten zu können. Zur Erfassung der Materialabhängigkeit des Sperrschichteffektes wurde, um von Inhomogenitäten einzelner Kristallpunkte unabhängig zu sein, Siliciumcarbid fein gepulvert zwischen zwei ebene Metallplatten gebracht. Hierbei zeigte sich, daß eine gerichtete Leitfähigkeit nur auftrat, wenn die Platten aus verschiedenem Material bestanden. Eine quantitative Erfassung dieser Vorgänge dürfte insofern schwierig sein, als hierfür nur vollkommen ebene Platten in Frage kommen, die im Gebiet der gesamten Berührungsfläche mit gleichem Druck auf die gleiche Menge SiC-Pulver drücken müßten. Andererseits läßt sich auch der Volumeneffekt getrennt vom Sperrschichteffekt untersuchen. Zu diesem Zwecke wurden auf eine Kristallfläche zwei gleich große Elektroden aus demselben Material aufgesetzt. Bei systematischer Vergrößerung ihres Abstandes ergab sich, daß die vielfach auftretende Ventilwirkung weder der Richtung noch der Größe nach irgendwelche Gesetzmäßigkeiten aufwies. Hierzu wurden 102 Punkte unter gleichen Bedingungen untersucht: 49 Kontaktstellen ergaben eine Ventilwirkung in der einen, 52 in der anderen Richtung, woraus man deutlich das Zufallsmäßige dieser gerichteten Leitfähigkeit erkennt.

Untersuchung des lichtelektrischen Effektes an SiC.

Wie andere unipolar leitende Stoffe, z. B. Kupferoxydul, ergibt auch SiC einen lichtelektrischen Effekt. Diese Tatsache wurde auch von Lossew[1]) festgestellt. Da der Photoeffekt zusammen mit der Ventilwirkung auftritt, ist es von Interesse, ihn näher zu verfolgen, um so eine Beziehung zwischen beiden Erscheinungen zu erhalten. Wegen der geringen Lichtdurchlässigkeit der Carborundkristalle wurde der Photoeffekt in den meisten Fällen als Vorderwandeffekt untersucht, an besonders klaren Stücken war er aber auch als Hinterwandeffekt noch deutlich erkennbar. Die genaueren quantitativen Messungen erfolgten wegen der hohen Photospannung elektrometrisch, wozu das vereinfachte Hoffmannsche Duantenelektrometer[2]) benutzt wurde. Aus der Größe der erzielten

[1]) O. W. Lossew, Phys. ZS. **34**, 397, 1933; siehe auch P. Specht, ebenda **34**, 640, 1933. — [2]) G. Hoffmann u. W. S. Pforte, Phys. ZS. **31**, 822, 1930; K. Engel u. W. S. Pforte, ebenda **32**, 81, 1931.

Spannung (bis zu 2 Volt) sowie aus der elektrometrischen Meßanordnung folgt, daß diese Erscheinung kein Thermoeffekt sein kann.

Im Verlauf der Untersuchungen zeigte sich nun, daß eine Photo-EMK nur bei geringen Kontaktdrucken auftrat, die bis zu einer Größe von etwa 10 g Belastung gingen. Mit wachsendem Druck nahm die lichtelektrische Spannung ab, um schließlich bei weiterer Drucksteigerung gänzlich zu verschwinden. Da sich die erzielte Spannung bei Variation des Berührungspunktes stark änderte, wurden zunächst punktweise Abtastungen einer Fläche bei einem bestimmten Druck durchgeführt. Die Abtastapparatur war hierbei die gleiche wie die eingangs schon beschriebene, an Stelle des Potentiometers trat indessen das Elektrometer. Der Kristall war gegen unerwünschte Aufladung durch einen Faradayischen Käfig geschützt. Zur genaueren Bestimmung der Aufladegeschwindigkeit wurde dem Elektrometer eine Kapazität von 0,001 bis 1 F parallel geschaltet. Hierbei war für gute Isolation des Kristalles und des Kondensators Sorge zu tragen. Es zeigte sich, daß öfters durch Schaben und Abwaschen mit Alkohol gereinigtes Hartgummi den Anforderungen genügte. Die Belichtung erfolgte mit einer 100 Watt-Lampe, wobei sich aus dem Abstand Lichtquelle—Berührungspunkt eine Beleuchtung von etwa 1000 Lx ergab. Die Apparatur reagierte infolge des geringen Kontaktdruckes — der Aufhänger hatte ein Gewicht von 1,4 g — am Tage noch auf Erschütterungen, so daß die Messungen nachts durchgeführt werden mußten.

Bei der in Tabelle 2 dargestellten punktweisen Abtastung einer Fläche $560 \cdot 280\ \mu^2$ wurde eine Stahlspitze bei einem Druck von 1,4 g verwandt. Der Abstand zweier benachbarter Punkte betrug 56,5 μ. Bei derartigen Abtastungen wurden Photospannungen bis zu 2 Volt erreicht, wobei sich der Kristall negativ auflud. Die den Aufladungen entsprechenden Stromstärken lagen hierbei im Gebiet 10^{-12} bis 10^{-9} Amp. In Tabelle 3 ist die lichtelektrische Leistung, das Produkt aus Spannung und Stromstärke, für die gleiche Fläche wie in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2.
Lichtelektrische Spannung einer abgetasteten Fläche.
Angaben in 10^{-1} Volt.

	y_0	y_1	y_2	y_3	y_4	y_5	y_6	y_7	y_8	y_9	y_{10}
x_0	0	0,99	2,86	5,29	4,38	3,19	0	3,43	2,95	0	0
x_1	0	1,90	3,10	5,75	4,57	4,33	5,42	3,40	0	0	0
x_2	0	1,20	5,48	4,74	2,88	3,98	2,16	1,98	0	0	0
x_3	2,01	4,89	4,70	3,62	3,28	3,52	0	3,56	0	0	0
x_4	5,27	5,42	4,52	4,12	0	3,34	1,44	0	0	0	0
x_5	0	5,45	5,00	6,18	3,86	7,06	2,80	4,75	0	0	0

Tabelle 3.
Lichtelektrische Leistung einer abgetasteten Fläche.
Angaben in 10^{-12} Watt.

	y_0	y_1	y_2	y_3	y_4	y_5	y_6	y_7	y_8	y_9	y_{10}
x_0	0	1,41	3,39	4,08	3,65	1,72	0	2,04		0	0
x_1	0	2,44	3,08	8,62	4,48	4,47	7,17	4,18	0	0	0
x_2	0	2,40	8,57	4,57	2,51	3,04	1,72	1,65	0	0	0
x_3	1,06	2,71	5,69	5,16	4,56	5,49	0	2,69	0	0	0
x_4	4,58	7,52	1,81	2,70	0	4,91	1,19	0	0	0	0
x_5	0	8,66	6,36	11,50	3,63	13,51	3,66	3,69	0	0	0

Wie aus den obigen Untersuchungen hervorgeht, ändern sich die lichtelektrischen Eigenschaften einer Kristallfläche ähnlich wie die Ventilwirkung von Punkt zu Punkt. Es war daher naheliegend, nach einer Beziehung zwischen beiden Erscheinungen zu suchen. Für zahlreiche Kontaktstellen wurde deshalb die Photospannung und die Ventilwirkung genauer untersucht. Das Ergebnis war folgendes. Punkte, bei denen erst bei höherer Spannung ein meßbarer Strom einsetzte, gaben keinen Photoeffekt. Bei sofortigem Stromdurchgang zeigten lichtelektrisch wirksame Stellen gegenüber anderen eine besonders stark ausgeprägte Gleichrichtung. In Fig. 9a ist die Gleichrichtungscharakteristik einer sehr empfindlichen Stelle wiedergegeben. Fig. 9 b stellt die unter gleichen Bedingungen aufgenommenen Kennlinien eines Punktes mit wesentlich geringerer lichtelektrischer Empfindlichkeit dar, und Fig. 9 c zeigt die Charakteristik einer benachbarten, völlig unwirksamen Stelle Auffällig ist bei sämtlichen Kurvenzügen das ungewöhnlich steile Ansteigen beider Stromäste. Die Stromwerte sind hierbei logarithmisch aufgetragen. Auf der Abszisse sind die entsprechenden Spannungen wiedergegeben. Die Differenz beider Werte gleicher Spannung gibt also ein Maß für den Gleichrichtungsquotienten. Man bemerkt, daß nach der Seite sinkender Photospannung hin die Sichel, die beide Strom-

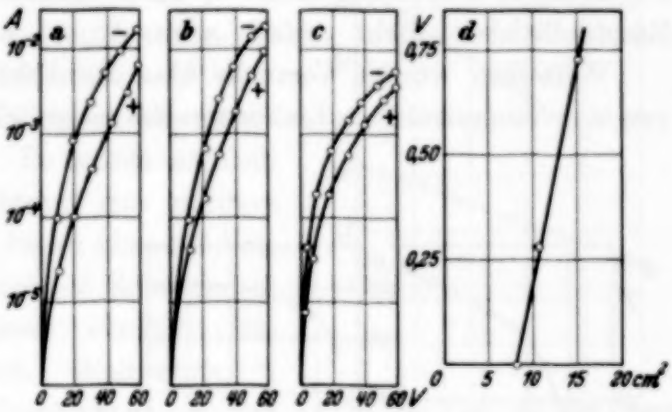


Fig. 9.
Stromspannungscharakteristiken lichtelektrisch wirksamer Kontaktstellen und Photo-EMK in Abhängigkeit von der Ventilwirkung.

zweige einschließen, kleiner wird. Ermittelt man den Flächeninhalt, den beide Äste der obigen Kurven im Bereich von 0 bis 60 Volt miteinander einschließen und trägt ihn als Abszisse, die entsprechenden Photospannungen als Ordinaten auf (Fig. 9d), so erhält man für die in der obigen Figur durch ihre Kennlinien dargestellten drei Kontaktstellen drei Punkte, die sich durch eine Gerade verbinden lassen. In dieser Kurve ist also die lichtelektrische Spannung als Funktion des Integrals des Gleichrichtungsquotienten von 0 bis 60 Volt dargestellt. Aus ihr ist deutlich ersichtlich, welch enger Zusammenhang zwischen beiden Erscheinungen besteht. Für das Zustandekommen des Photoeffektes scheint außerdem die Farbe des Kristalles von wesentlicher Bedeutung zu sein. Auffällig ist jedenfalls, daß an tiefschwarzen Flächen der Effekt am ausgeprägtesten auftrat. Da die Farbe des Kristalles meist nicht homogen ist, dürfte eine allgemeine Erfassung der quantitativen Beziehungen zwischen gerichteter Kristalleitfähigkeit und lichtelektrischer Empfindlichkeit nicht einfach sein.

Weiterhin wurden Versuche über die Abhängigkeit des Photoeffektes von der eingestrahlten Lichtintensität angestellt. Diese ergaben keinen

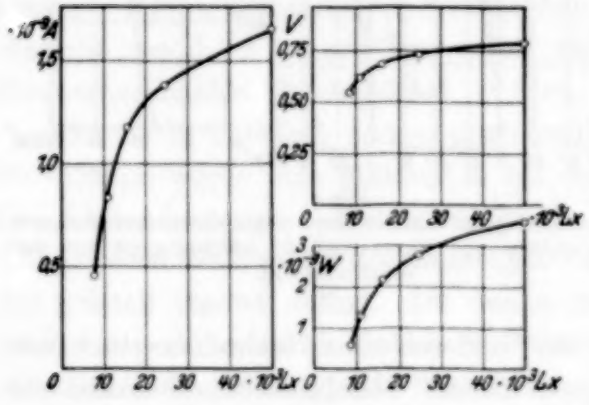


Fig. 10.
Lichtelektrische Stromstärke, Spannung und Leistung als Funktion der Beleuchtung.

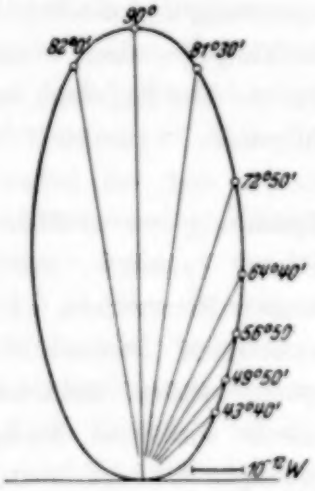


Fig. 11.
Lichtelektrische Leistung in Abhängigkeit vom Einfallswinkel.

linearen Verlauf der Stromkurve, auch die Spannung erwies sich nicht als konstant (Fig. 10). Die entsprechenden Kurvenzüge sind vielmehr stark gekrümmt und streben einer Sättigung zu. Entsprechendes gilt natürlich auch für die lichtelektrische Leistung. Analoge Erscheinungen der Sättigung bei großer Lichtintensität wurden an Cu_2O von Goldmann und Lukasiewitsch[1]) beobachtet.

[1]) A. Goldmann u. M. Lukasiewitsch, Phys. ZS. **34**, 66, 1933.

Versuche über den Einfluß der Richtung des auftreffenden Lichtes ergaben für senkrechten Einfall ein Maximum. Die lichtelektrisch erzielte Leistung sinkt bei seitlicher Belichtung sehr rasch ab. In Fig. 11 ist diese Abhängigkeit vom Einfallswinkel wiedergegeben. Man erkennt, daß z. B. bei 45° die Leistung nur noch den vierten Teil der maximal erreichbaren ausmacht.

Abschließend wurde noch die Temperaturabhängigkeit der Photo-EMK untersucht. Hierbei ergab sich mit steigender Temperatur ein Rückgang der lichtelektrischen Spannung. Dieser erfolgte, wie Fig. 12 zeigt, im untersuchten Gebiet von 20 bis 220° C ungefähr linear.

Auch Cu_2O-Zellen ergeben, wie Barth und Dember[1]) fanden, bei steigender Temperatur einen geringeren Effekt. Bei Variation der Frequenz des eingestrahlten Lichtes zeigte sich, daß die lichtelektrische Spannung dem lichtelektrischen Gesetz folgte, jedoch ein selektives Maximum im Rot aufwies.

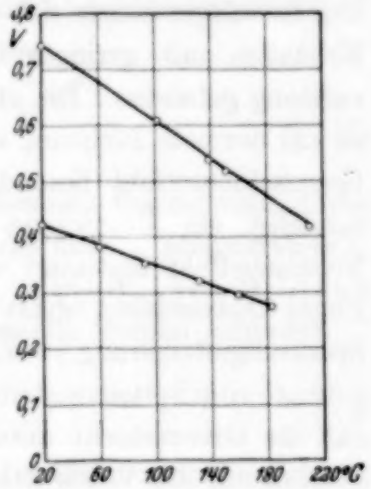


Fig. 12.
Abhängigkeit der Photo-EMK. von der Temperatur.

Zum Schluß sei noch über ein interessantes Phänomen berichtet. Es wurde nämlich mehrmals bei der Belichtung eine positive Aufladung des Kristalles bis zu etwa 0,7 Volt festgestellt. Die gleichgerichtete Komponente wies an solchen Punkten ebenfalls die umgekehrte Richtung auf. Wahrscheinlich wird es sich bei dieser Erscheinung um das Analogon zu den von Skekely de Doba[2]) entdeckten Umkehrpunkten der Gleichrichterwirkung handeln. Eine eingehende Erforschung dieses Effektes war bislang wegen der großen Seltenheit derartiger Punkte nicht möglich.

Die im vorhergehenden mitgeteilten Ergebnisse über den lichtelektrischen Effekt haben sämtlich eine wesentliche Voraussetzung: nämlich die der Reproduzierbarkeit. Deshalb wurden Versuche über die Konstanz des lichtelektrischen Effektes angestellt. Bei genügender Vorsicht läßt sich die Abweichung vom Mittel für mehrere Stunden in relativ engen Grenzen (etwa 1%) halten. Allerdings wurde beobachtet, daß längere Bestrahlung bei großer Lichtintensität eine Verringerung der Photo-EMK bewirkte.

---

[1]) G. Barth u. H. Dember, Phys. ZS. **34**, 284, 1933. — [2]) A. Skekely de Doba, Wiener Ber. **127** [2a], 719, 1918.

Versuch einer Erklärung des Gleichrichtereffektes und des lichtelektrischen Effektes.

Wie im Anfang dieser Arbeit erwähnt, sind zwei Komponenten von ausschlaggebender Wichtigkeit für die Ventilwirkung des SiC-Detektors. Um zu einer plausiblen Erklärung der Umkehrpunkte zu gelangen, wird vermutet, daß die Ventilwirkung beider Effekte entgegengesetzt gerichtet ist. Aus den Untersuchungen der vorliegenden Arbeit ergeben sich folgende Einzelheiten dieser Theorie. Die Flußrichtung bei Vorhandensein der Sperrschicht ist verschieden. Bei den Durchschlagsversuchen, die an Kristallen mit stark dimensionierter Grenzschicht angestellt wurden, ergab sich, daß der gerichtete Strom von der Spitze zum Kristall verläuft. Im Gebiet des Durchschlages kehrte sich dann die Richtung um. Bei den Abtastungen von Kristallen mit geringer Quarzschicht wurde keine Umkehr der Ventilrichtung gefunden. Die unipolare Leitfähigkeit weist vielmehr von Anfang an die normale Richtung auf (d. h. Kristall—Spitze). Je nachdem, ob der Grenzschichteffekt besonders stark ausgeprägt ist oder nicht, tritt also zunächst ein Überwiegen der Sperrschichtventilrichtung auf, oder der Volumeneffekt bestimmt von Anfang an die Flußrichtung. Auch bei geringer Quarzschicht findet noch ein starkes Anwachsen der Stromstärke bei Spannungssteigerung statt. Außerdem ist die Größe der gerichteten Komponente vom Spitzenmaterial abhängig. Beide Erscheinungen zeigen deutlich, daß die Grenzschicht unter diesen Verhältnissen noch einen wesentlichen Einfluß auf die Ventilwirkung ausübt.

Es ergab sich ferner, daß der Einfluß des Spitzenmaterials mit steigender Spannung zurückging und der Widerstand einem bestimmten unteren Grenzwert zustrebte. Die noch verbleibende Ventilwirkung kann durch Inhomogenitäten des Kristallvolumens erklärt werden. Der Übergang von einem Effekt zum anderen erfolgt bei geringen Sperrschichtdicken kontinuierlich und ist reproduzierbar. Bei Grenzschichten größerer Dimensionen erfolgt eine plötzliche, diskontinuierliche Zerstörung der Sperrschicht.

Nachdem also die Möglichkeit für das Auftreten zweier Effekte bei der Ventilwirkung am SiC-Detektor einwandfrei feststeht, ist der Tatsache, daß ein Sperrschichteffekt auch bei vielen anderen gleichrichtenden Mineralien gefunden wurde, wesentliche Bedeutung beizulegen, da sich hier ein Weg zur einheitlichen Erklärung der gerichteten Kristalleitfähigkeit zeigt. Aus diesem Grunde ist der Mechanismus des Sperrschichteffektes genauer untersucht und theoretisch gedeutet worden. Nach der Schottkyschen

Theorie[1]) handelt es sich bei ihm im wesentlichen um den Elektronenaustritt aus Metall und Halbleiter unter Wirkung hoher Feldstärken. Durch die Verschiedenheit der Austrittsarbeiten bzw. des resultierenden Feldes erklärt sich die unipolare Leitung. Für die quantitative Beschreibung der Vorgänge dient die Sommerfeld-Fermische Elektronengastheorie[2]) als Ausgangspunkt. Gerade die Mannigfaltigkeit dieser Modifikationen zeigt, daß hier eine restlos befriedigende Deutung noch aussteht.

Für die kalte Elektronenemission aus Metallen stellen Fowler[3]) und Nordheim[4]) eine Formel auf, die sich zunächst nur auf den Austritt in das Vakuum bezieht. Bei der Anwendung auf den Kupferoxydulgleichrichter findet van Geel[5]) indessen befriedigende Übereinstimmung mit den Tatsachen, wenigstens in qualitativer Beziehung. Deshalb sei zunächst die Brauchbarkeit dieser Beziehung für den Sperrschichtgleichrichtereffekt an SiC untersucht. Die betreffende Gleichung lautet:

$$\frac{i}{q} = 6{,}2 \cdot 10^{-6} \frac{W_i^{1/2}}{W_a \varphi^{1/2}} F^2 \cdot e^{\frac{6{,}8 \cdot 10^{-7} \cdot \varphi^{3/2}}{F}} \qquad (1)$$

Hierbei bedeutet: i die Stromstärke, q den wirksamen Querschnitt, F die Feldstärke, W_i die innere Austrittsarbeit, W_a die äußere Austrittsarbeit, φ die Austrittsarbeit aus dem Metall, wobei $W_a = \varphi + W_i$. Von Millikan und seinen Mitarbeitern[6]) wurde eine experimentelle Formel gefunden:

$$\frac{i}{q} = A \cdot e^{-\frac{B}{F}}. \qquad (2)$$

Beide Beziehungen beschreiben nach Nordheim im allgemeinen die gleichen Kurven.

Zur Prüfung der experimentellen Daten mußten folgende wesentliche Voraussetzungen gemacht werden:

1. die Austrittsarbeiten sind nicht vom Felde F abhängig,
2. der wirksame Querschnitt q ist konstant,
3. die wirksame Feldstärke F ist der angelegten Spannung V proportional, also

$$F = \alpha \cdot V.$$

---

[1]) W. Schottky, ZS. f. Phys. **14**, 63, 1923; W. Schottky u. W. Deutschmann, Phys. ZS. **30**, 839, 1929; W. Schottky, ZS. f. Phys. **32**, 833, 1931. — [2]) A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **47**, 1, 1928. — [3]) R. H. Fowler u. L. Nordheim, Proc. Roy. Soc. London (A) **119**, 173, 1928; R. H. Fowler, ebenda **124**, 699, 1929. — [4]) L. Nordheim, ZS. f. Phys. **14**, 87, 1923; **46**, 833, 1928; Phys. ZS. **30**, 177, 1929 (daselbst ausführliche Literatur). — [5]) W. Ch. van Geel, ZS. f. Phys. **69**, 765, 1931. — [6]) R. A. Millikan u. C. F. Eyring, Phys. Rev. **27**, 51, 1926; C. C. Lauritsen, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 15, 1928.

Nach der Fowlerschen Formel müßte dann $\lg i/V^2$ linear abhängig von $1/V$ sein. Zunächst wurden Messungen für den Elektronenstrom Metall—Kristall, die vor dem Durchschlag galvanometrisch bei geringen Feldstärken erhalten wurden, auf diese Beziehung hin untersucht. Wie aus Fig. 13 hervorgeht, ist die Beziehung (1) im allgemeinen recht gut, teilweise mit erheblicher Genauigkeit erfüllt.

Weiterhin ist die Größenordnung des Faktors α von Interesse, weil sich aus ihm die effektive Feldstärke bestimmen läßt. Ist die eingangs angegebene Formel (1) für zwei Wertepaare i_1, V_1, i_2, V_2 erfüllt, so ergibt sich schließlich nach passender Umformung:

$$\alpha = \frac{6{,}8 \cdot 10^7}{\lg\left[\frac{i_2 \cdot V_1^2}{i_1 \cdot V_2^2}\right]} \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right) \varphi^{3/2}. \qquad (3)$$

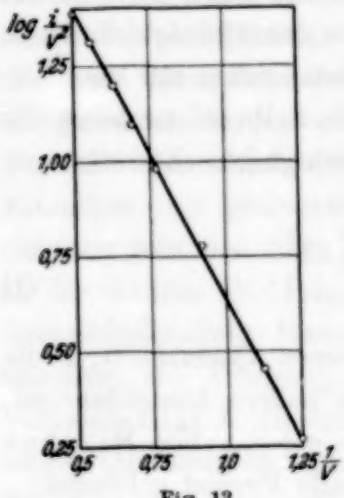


Fig. 13.
$\lg \frac{i}{V^2}$ als Funktion von $1/V$ für Messungen vor dem Durchschlag.

Aus dieser Formel läßt sich α berechnen, falls die Austrittsarbeit φ gegeben ist. Nun zeigt sich [u. a. G. Hoffmann[1]), L. Nordheim[2])], daß φ durch Verunreinigungen und Unebenheiten der Metalloberfläche sehr stark verringert wird. Um wenigstens einen Überblick zu erhalten, wird zunächst $\varphi = 2$ Volt gesetzt. Bei der numerischen Ausrechnung ergeben sich für α Werte der Größenordnung 10^6 bis 10^7. Betrachtet man in erster Näherung die Kontaktfläche der Spitze und die Oberfläche des Halbleiters als die beiden Platten eines Plattenkondensators, so folgt für ihren Abstand d

$$d = 1/\alpha.$$

Dieser Abstand ergibt sich also zu 10^{-6} bis 10^{-7} cm. Hierbei ist der Einfluß der Spitze noch nicht berücksichtigt. Dieser bewirkt nach Fowler eine Vergrößerung der Feldstärke auf etwa das 100fache. Hieraus folgt die Dicke der Grenzschicht zu 10^{-4} bis 10^{-6} cm, was mit den rein experimentell gefundenen Werten von B. Claus gut übereinstimmt. Aus Versuchen von G. Hoffmann[2]) ist ferner die Feldstärke bekannt, bei der ein Elektronenaustritt erfolgt. Da nun α durch (3) gegeben ist, läßt sich die Spannung, bei der ein merklicher Stromeinsatz erfolgt, berechnen. Die kritische Feldstärke für den Beginn kalter Elektronenemission liegt in der Größen-

[1]) G. Hoffmann, Phys. ZS. **22**, 422, 1922; ZS. f. Phys. **4**, 363, 1921. — [2]) Siehe a. a. O.

ordnung 10^6 Volt/cm. Die entsprechenden Schwellspannungen errechnen sich zu 0,1 bis 1 Volt. Beobachtet wurde ein Stromeinsatz bei 0,3 bis 2,1 Volt, was bei Berücksichtigung der Abschätzung für φ als außerordentlich gute Übereinstimmung bezeichnet werden muß. Eine vollkommene Übereinstimmung ergibt sich für $\varphi = 1{,}26$ Volt.

Nach Sommerfeld ist ferner der theoretische Wert der inneren Austrittsarbeit gegeben durch:

$$W_i = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3n}{8}\right)^{2/3},$$

wo n die Anzahl der Leitungselektronen im cm^3 bedeutet. Wird diese in erster Näherung gleich der Zahl der Atome gesetzt, so folgt W_i für Kupfer $= 6{,}9$ Volt. Unter Benutzung dieses Wertes und des berechneten Zahlenwertes für α ergibt ein Überschlag für den wirksamen Querschnitt q

$$q \sim 10^{-14}\ cm^2$$

und weniger. Wegen des schnellen Anwachsens der e-Potenz weisen die Einzelwerte erhebliche Differenzen auf. Durch mikrometrisches Ausmessen eines Spitzenabdruckes ergab sich eine Kontaktfläche von $4 \cdot 10^{-5}\ cm^2$. Der Unterschied der Werte ist erklärlich durch die Annahme, daß die Elektronenemission hauptsächlich von geringen Unebenheiten der Elektrode erfolgt. Aus dem berechneten Werte ergeben sich wirksame Bezirke von der Größenordnung 10 bis 10^3 Moleküle. Am Kupferoxydul wurden ähnliche Verhältnisse gefunden: bei einer Zelle von 10 cm^2 Oberfläche wurde die emittierende Kontaktfläche zu $10^{-12}\ cm^2$ errechnet.

In einer neueren Arbeit kommt Nordheim[1]), ebenfalls von Schottky und Sommerfeld ausgehend, zu einer Gleichung, die den speziellen Bedingungen des Detektors besser genügen soll als die soeben diskutierte. Bei der Anwendung dieser Relation auf die vorhandenen Meßwerte ergeben sich indessen erhebliche Diskrepanzen, über deren Ursache bei der Beschränktheit des experimentellen Materials noch keine Klarheit herrscht.

Eine Übereinstimmung mit den Formeln (1) und (2) ist natürlich nicht mehr zu erwarten, wenn die anliegende Spannung soweit gesteigert wird, daß sich der Volumeneffekt wesentlich an der Gleichrichtung beteiligt, wie das sicherlich bei den Durchschlagsuntersuchungen der Fall ist. Bei diesen Messungen wurde im Gebiet der unstetigen Grenzschichtdeformation eine Umkehr der Ventilrichtung gefunden, wodurch die Annahme der Gegenläufigkeit beider Effekte experimentell bestätigt wird. Um den Geltungsbereich der Formeln für die kalte Elektronenemission festzustellen, ist

[1]) L. Nordheim, ZS. f. Phys. **75**, 434, 1932.

in Fig. 14 der Logarithmus der Stromstärke als Abhängige der reziproken Spannung aufgetragen. Aus ihr erkennt man, daß vor dem Durchschlag für beide Stromrichtungen eine lineare Beziehung zwischen den erwähnten Größen besteht, nach dem Durchschlag hingegen ein merklich gekrümmter Kurvenverlauf einsetzt. Hieraus ergibt sich, daß die gerichtete Leitfähigkeit nach der Grenzschichtdeformation nicht mehr den Gesetzen des Sperrschichtgleichrichtereffektes folgt, wodurch die Existenz eines zweiten Gleichrichtereffektes aus rein theoretischen Erwägungen heraus bestätigt wird. Ferner wurde der Versuch unternommen, die durch punktweise Abtastungen erhaltenen Ergebnisse mit der Theorie in Einklang zu bringen. Hierbei wurde wieder festgestellt, daß $\lg i$ nur bei geringen Spannungen mit $1/V$ proportional ist. Die Berechnung der Ventilwirkung verschiedener Spitzenmaterialien scheitert vorläufig daran, daß zur Bestimmung der emittierenden Kontaktflächen keine experimentellen Methoden vorhanden sind. Bei der Auswertung der Abtastungen mit gleichem Spitzenmaterial verschiedener Berührungsfläche erkennt man, daß mit Vergrößerung der gemessenen Kontaktfläche die emittierende Fläche zunächst stark anwächst. Bei weiterer Spitzenverbreiterung nimmt dann die wirksame Fläche weniger schnell zu. Nach Nordheim u. a. findet die Elektronenemission von geringen, atomaren Unebenheiten der Metallelektrode aus statt. Durch Vergrößerung der Spitze wird also die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten derartiger Flächen vergrößert und für diese Wahrscheinlichkeit bilden die wirksamen Kontaktflächen ein Maß.

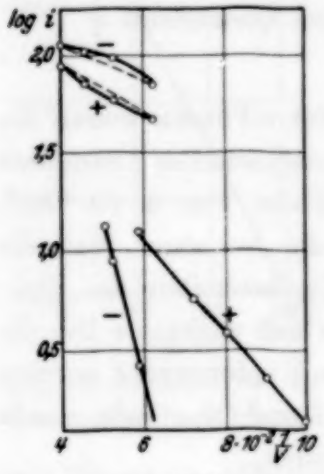


Fig. 14.
lg i als Funktion von $1/V$ für Messungen vor und nach dem Durchschlag an der gleichen Kontaktstelle.

Ehe der Photoeffekt an SiC näher diskutiert wird, scheint der Beweis notwendig, daß es sich bei den beobachteten Erscheinungen tatsächlich um eine lichtelektrische Wirkung handelt. Von F. Waibel[1]) ist nämlich kürzlich gefunden worden, daß die bei der Belichtung von Metalldetektoren erhaltenen Ströme fast ausschließlich thermoelektrischer Natur sind. Daß diese Vorstellung auf SiC nicht anwendbar ist, folgt bereits aus der Höhe der erzielten Spannungen (> 1 Volt). Ferner findet Waibel einen durchaus regellosen Wechsel der Stromrichtung. Auch dies ist bei den vorstehenden Untersuchungen nicht der Fall. Durch einen Luftstrom wurde Erniedrigung oder Umkehr der Stromrichtung, durch Erwärmung Vergrößerung

[1]) F. Waibel, ZS. f. Phys. **78**, 423, 1932.

dieses vermeintlichen Photoeffektes gefunden, während die Versuche an SiC hierfür das Gegenteil ergaben. Ferner wies der Thermoeffekt trotz Variation des Widerstandes um mehrere Zehnerpotenzen erhebliche Konstanz der Spannung auf. Die entsprechenden Messungen dieser Arbeit zeigen hingegen eine starke Abhängigkeit der Photo-EMK von den elektrischen Daten der Berührungsstelle. Waibel faßt seine Untersuchungen dahin zusammen, daß bei geringen Detektorwiderständen hauptsächlich ein Thermoeffekt auftreten wird. Die in Rede stehenden Versuche liefern hierzu das Gegenstück, da sie die Möglichkeit für das Auftreten einer lichtelektrischen Spannung bei hohen Widerständen ergeben.

Nachdem so der beobachtete Effekt einwandfrei als Photoeffekt nachgewiesen erscheint, sei die hauptsächlich von W. Schottky[1]) entwickelte Erklärung skizziert. Nach dieser Vorstellung löst das Licht im Halbleiter Elektronen aus und wirft sie durch die Sperrschicht hindurch auf das Metall. Der Rückfluß der Elektronen erfolgt teils durch die Grenzschicht selbst, teils durch einen äußeren Stromkreis. Voraussetzung für die Beobachtbarkeit dieses Effektes ist die Existenz einer sehr dünnen Schicht hohen Widerstandes zwischen Metall und Halbleiter. Für die Dimension der Grenzschicht ergeben sich Größenordnungen, die mit denen übereinstimmen, welche bei stark unipolarer Leitung wirksam sind. Wie man leicht einsieht, wird die Größe des Effektes vom Widerstand des äußeren Stromkreises abhängen. Ist dieser ein Extremum, so erhält man die Leerlaufspannung oder den Kurzschlußstrom. Quantitativen Messungen war am SiC-Detektor nur die Leerlaufspannung gut zugänglich, dessen Messung elektrometrisch durchgeführt wurde. Daß der lichtelektrische Elementarakt nicht in der Sperrschicht selber stattfindet, folgt aus der in dieser Arbeit untersuchten Richtungsabhängigkeit des eingestrahlten Lichtes. Bei seitlicher Beleuchtung ergab sich nämlich ein sehr starker Rückgang der lichtelektrischen Leistung, was mit der Annahme übereinstimmt, daß die Photonen in einer tieferen Schicht frei gemacht werden, für die bei seitlichem Einfall eine starke Absorption des Lichtes auftritt.

Ferner erwies sich der lichtelektrische Effekt von der Berührungsstelle und dem Kontaktdruck abhängig. Er wurde nur bei sehr geringen Drucken, also bei hohen Grenzschichtwiderständen festgestellt, was deutlich den von der Theorie geforderten Einfluß der Sperrschicht zeigt. Einleuchtend ist, daß bei geringerem Sperrschichtwiderstand ein größerer Teil der Photonen durch diese zurückströmt als im umgekehrten Falle. Die Tatsache, daß zwischen der gerichteten Leitfähigkeit und der lichtelektrischen Spannung

---

[1]) W. Schottky, Phys. ZS. **31**, 913, 1930; **32**, 839, 1931.

Proportionalität gefunden wurde, läßt sich so deuten, daß die Sperrschicht in solchen Fällen eine für das Auftreten einer hohen EMK besonders günstige Dimension besitzt.

Die gefundene Sättigung bei steigender Lichtintensität steht mit den entsprechenden Beobachtungen an Kupferoxydul im Einklang. Berücksichtigt man, daß höhere Temperatur das Isolationsvermögen der Sperrschicht vermindert, so ist das Absinken der Photospannung bei Temperatursteigerung verständlich. Nach B. Lange[1]) braucht hierbei der eigentliche Photoeffekt, nämlich die Anzahl der lichtelektrischen Elementarprozesse, nicht temperaturabhängig zu sein. Es ist leicht möglich, daß die gemessene Abhängigkeit nur durch Leitfähigkeitserhöhung der Grenzschicht vorgetäuscht wird. In dem untersuchten Gebiet von 20 bis 220° C läßt sich die erzielte Spannung als Funktion der Temperatur durch den Ausdruck

$$V = V_{20}(1 + \alpha \cdot t), \quad \text{wo } \alpha = -0{,}0023$$

darstellen. Im Gebiet tieferer Temperaturen konnte Lange eine entsprechende Beziehung für den Gang der Stromstärke an Kupferoxydul feststellen. Eigentümlich ist nun, daß bei umgekehrter Ventilwirkung öfters auch ein Photoeffekt in entgegengesetzter Richtung beobachtet werden konnte. Diese Erscheinung kann als Kristallphotoeffekt gedeutet werden. Hierbei wird sich nach Dember[2]) die Elektronenkonzentration längs des Lichtweges im Kristall so ändern, daß sich an der dem Licht zugewandten Kristallfläche ein Elektronenüberschuß ausbildet. Dadurch erhält die unbelichtete Fläche eine positive Aufladung gegenüber der belichteten, wodurch sich diese Erscheinung erklärt.

Zusammenfassung.

In Übereinstimmung mit früheren Publikationen wird festgestellt, daß die elektrischen Eigenschaften des SiC-Detektors wesentlich davon abhängen, ob der betreffende Kristall mit einer oberflächigen Quarzschicht behaftet ist oder nicht. Über die beiden Komponenten der Ventilwirkung, die zur Deutung dieser Tatsache angenommen werden, ergeben die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit folgende Einzelheiten.

Der Sperrschichteffekt tritt nur bei geringen Stromstärken auf und zeigt eine stark ausgeprägte Ventilwirkung, für deren Zustandekommen das Spitzenmaterial von wesentlicher Bedeutung ist. Mit steigender Belastung erfolgt je nach der Größe der Grenzschicht ein kontinuierlicher oder unstetiger Übergang in den Volumeneffekt. Auf Grund von Durchschlags-

[1]) B. Lange, Phys. ZS. **32**, 855, 1931. — [2]) A. Dember, ZS. f. Phys. **32**, 554, 856, 1931; **33**, 207, 1932.

versuchen wird ferner die Gegenläufigkeit beider Komponenten experimentell sichergestellt.

Abtastungen ergeben, daß der Volumeneffekt eine relativ schlechte Ventilwirkung aufweist und wenig oder garnicht von der Wahl des Spitzenmaterials abhängt. Zu seiner Deutung werden Inhomogenitäten des Kristallvolumens herangezogen. Eine Stützung dieser Hypothese gibt die Beobachtung, daß auch bei Verwendung gleicher Elektroden eine unipolare Leitung auftritt, die sich bei Variation eines Berührungspunktes regellos ändert.

Im Zusammenhang mit diesen Erscheinungen wird ein lichtelektrischer Effekt am SiC-Detektor gefunden, der durch die Größe der erzielten Spannungen (2 Volt) Interesse beansprucht. Punktweise Abtastungen zeigen, daß der Photoeffekt sich stark bei Variation der Kontaktstelle ändert. Weitere Untersuchungen ergeben, daß an lichtelektrisch wirksamen Punkten stets eine stark ausgeprägte Ventilwirkung auftritt.

Bei Steigerung der Lichtintensität wird nur in kleineren Bereichen lineare Abhängigkeit zwischen den lichtelektrischen Daten und der Beleuchtung gefunden. Bei weiterer Vergrößerung der Intensität treten deutliche Sättigungserscheinungen auf. Untersuchungen über den Einfluß der Richtung des auftreffenden Lichtes ergeben für senkrechte Incidenz ein scharf ausgeprägtes Maximum. Mit steigender Temperatur nimmt die lichtelektrische Spannung nahezu linear ab.

Bei der Deutung des Gleichrichter- und Photoeffektes zeigt sich, daß die Versuche an SiC vielfach mit entsprechenden an anderen unipolar leitenden oder lichtelektrisch wirksamen Stoffen in Übereinstimmung sind. Die theoretische Auswertung des Sperrschichtgleichrichtereffektes ergibt für die Grenzschichtdicke und den emittierenden Querschnitt der Spitze plausible Resultate, die mit anderweitig gewonnenen gute Übereinstimmung zeigen.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. G. Hoffmann, spreche ich meinen herzlichen Dank aus für die Anregung zu dieser Arbeit und für mannigfaltige Ratschläge, die er mir bei ihrer Durchführung zuteil werden ließ. Desgleichen danke ich Herrn Prof. A. Smekal für sein wohlwollendes Interesse. Mein Dank gilt ferner Herrn Dr. B. Claus, der mir wertvolle Hinweise gab und mir bei der Auswertung des Materials zur Seite stand. Schließlich danke ich den Deutschen Carborundwerken für die freundlicherweise zur Verfügung gestellten Kristalle.

Halle (Saale), Institut für Experimentalphysik der Martin Luther-Univ.

(Aus dem Forschungsinstitut der AEG.)

Polarisation der Elektronen in magnetischen Feldern.

Von **E. Rupp.**

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Juni 1934.)

Es werden neue Versuche über die Polarisation der Elektronen bei zweimaliger Reflexion um 90° mitgeteilt. Der Analysator wird gedreht und die Elektronenverteilung im Azimutwinkel wird photographisch registriert. Mit Elektronen von 250 kV beträgt die Polarisation an Goldfolien etwa 10%. In longitudinalen Magnetfeldern wird eine Drehung des Polarisationsmaximums in der Azimutalebene nachgewiesen. In einem transversalen Magnetfeld bestimmter Stärke parallel zur Einfallsebene wird das Polarisationsmaximum aus der Azimutalebene heraus in die Richtung des Elektronenstrahles gedreht und damit dem Nachweis in der Azimutalebene entzogen. Die Drehung des Polarisationsmaximums in der Azimutalebene bzw. aus der Azimutalebene heraus steht im Einklang mit rechnerischen Überlegungen. Die Versuchsergebnisse werden durch Kreiselüberlegungen nur dann gut wiedergegeben, wenn man die relativistische Zeitverzögerung in der Rechnung berücksichtigt.

1. Aufgabenstellung. In zwei vorhergehenden Untersuchungen[1]) wurde der Nachweis einer Polarisation der Elektronen bei zweimaliger Streuung um 90° erbracht und die Abhängigkeit der Polarisation von der Strahlgeschwindigkeit für Gold und Thallium gemessen. So wurde bei 250 kV gefunden, daß der Elektronenstrahl, der zweimal um 90° im gleichen Drehsinn an Gold gestreut worden war, um 9 bis 10% intensiver war, als der Strahl mit Umkehrung des Drehsinns. Das Polarisationsmaximum konnte durch ein transversales Magnetfeld passender Stärke, dessen Kraftlinien parallel zur Einfallsebene des Elektronenstrahles lagen, aus der Azimutalebene heraus in die Strahlrichtung hineingedreht und somit zum „Verschwinden" gebracht werden, d. h. dem Nachweis in der Azimutalebene entzogen werden. Der Kürze halber sei im folgenden dieser Vorgang als „Verschwinden der Polarisation" bezeichnet.

Die vorliegende Untersuchung befaßt sich ebenfalls mit der Polarisation der Elektronen bei zweimaliger Streuung um 90° an Gold. Die Strahlgeschwindigkeit wird zu 250 kV gewählt. Im Gegensatz zu den früheren Untersuchungen ist der Analysator drehbar angeordnet, so daß die Elektronenstreuung in verschiedenen Azimutwinkeln gemessen werden kann. Der Elektronenstrom vom Analysator zum Auffänger wird während der Drehung photographisch registriert.

---

[1]) E. Rupp, ZS. f. Phys. **79**, 642, 1932; **88**, 242, 1934.

Der Hauptteil der Untersuchung behandelt das Verhalten der Elektronenpolarisation in magnetischen Längs- und Querfeldern. Die Drehung der Polarisation im Längsfeld und ihr Verschwinden im Querfeld wird messend vertolgt. Die Resultate werden durch Kreiselüberlegungen nur dann gut wiedergegeben, wenn man die relativistische Zeitverzögerung in der Rechnung berücksichtigt.

2. Versuchsverfahren. Die Fig. 1 zeigt das Versuchsschema. Ein Elektronenstrahl von 250 kV wird zunächst an der dünnen Goldfolie P polarisiert. Eine zweite dünne Goldfolie A dient als Analysator der Polarisation. Sie wird zusammen mit dem Auffänger F um PA als Achse gedreht, so daß die Azimutverteilung der Elektronen registriert werden kann. In der Stellung der Fig. 1 sei der Azimutwinkel mit 0° bezeichnet. Die Zeichenebene sei Einfallsebene E genannt. Zwischen Analysator und Polarisator werden magnetische Felder eingefügt. Die Kraftlinien des Längsfeldes laufen parallel zum Strahl zwischen P und A. Bei Anwendung des Querfeldes stehen die Kraftlinien senkrecht zum Elektronenstrahl zwischen P und A. Das Querfeld kann dann noch zwei Hauptrichtungen haben: Einmal verlaufen die Kraftlinien parallel der Einfallsebene E, das andere Mal stehen sie senkrecht zu E. Versuche mit Aluminiumfolien (Abschnitt 6) gestatten eine Kontrolle der Versuchsanordnung auf Fehler geometrischen und elektrischen Ursprungs.

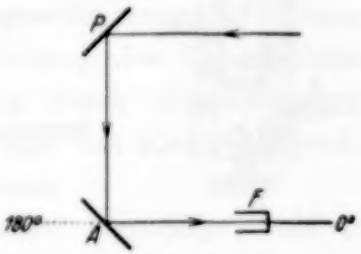


Fig. 1.
Schema der Versuchsanordnung.

3. Beschreibung der Versuchsröhre mit magnetischem Querfeld. Die Versuchsröhre ist in der Fig. 2 halbschematisch dargestellt. Die Hochspannungsröhre bis zur Goldfolie P ist dieselbe wie früher beschrieben[1]) (siehe dortige Fig. 2); die von P um 90° gestreuten Elektronen gelangen durch die zwei Rundblenden b_1 und b_2 von 0,5 mm Durchmesser zum Analysator A. Die Entfernung $b_1\,b_2$ ist 100 mm. Die Blenden mit ihren Fassungen dienen gleichzeitig zur Abschirmung des Magnetfeldes. Sie sind unterteilt und jede besteht aus vier Blechen von 0,5 mm Dicke aus Permalloy. Die Magnetspule M umgibt das hier auf 20 mm Durchmesser verjüngte Glasrohr. Das Magnetfeld außerhalb der Glasröhre wird ebenfalls durch Bleche aus Permalloy bzw. Mu-Metall abgeschirmt. Diese Schirme sind in der Fig. 2 nicht eingezeichnet. Die Eichung der Spule wird im Abschnitt 9 beschrieben.

[1]) ZS. f. Phys. **79**, 642, 1932.

Das Innere der Blendenröhre enthält Scheiben aus Wolframblech[1]), um Röntgenstrahlen abzuhalten; der Röhrenteil mit dem Analysator A ist im Bleiblech eingeschlossen.

Der Analysator A, eine dünne Goldfolie, ist zusammen mit dem Auffängerkäfig F drehbar angeordnet. Die Drehung erfolgt mittels des Eisenankers E, der durch einen Magneten außerhalb der Röhre bewegt wird. Magnet und Anker sind in Mu-Metall eingekapselt. Der quarzisolierte Faraday-Käfig ist über einen Schleifbügel mit dem Ring R verbunden, der durch eine Einschmelzung an ein Fadenelektrometer angeschlossen ist. Der Ring R ist vom Gehäuse isoliert und statisch geschützt. Die Kappe vor dem Faraday-Käfig hat 2 mm Öffnung, die durch eine Goldfolie verschlossen ist, um langsame Elektronen vom Auffänger abzuhalten. Der Elektronenstrahl läuft von der Anode an in geerdeten Kupferhülsen. Alle Metallteile werden durch Hochfrequenz ausgeheizt. Eine große Stahlpumpe evakuiert die Röhre.

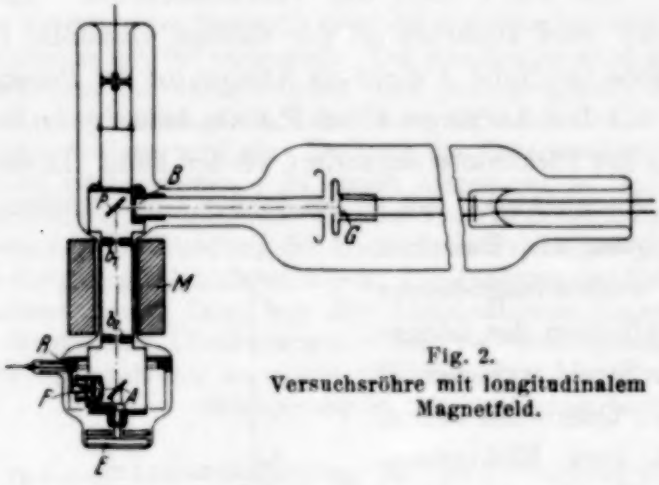


Fig. 2.
Versuchsröhre mit longitudinalem Magnetfeld.

4. Elektrische Meßanordnung. Die Messung der Hochspannung erfolgt mit einem Starke-Schröderschen Elektrometer. Die in den Auffänger F gelangenden Elektronen werden mittels eines Einfadenelektrometers mit Widerstandsableitung gemessen. Das Elektrometer mit allen Zuleitungen befindet sich in einem mit Bleiblech ausgeschlagenen Kasten. Die Ausschläge des Fadens werden photographisch registriert. Dazu ist die Vorwärtsbewegung des photographischen Papiers mit der Drehung des Eisenankers E gekuppelt. Zur genauen Bestimmung des Azimutwinkels wird nach je 45° Drehung des Ankers eine Lichtmarke auf das Papier gedruckt. Die photographische Registrierung ermöglicht ein schnelleres Arbeiten als die subjektive Ablesung. Die Aufnahmetrommel dreht sich in etwa 2 Minuten um 360°.

Die elektrometrische Messung mit Ableitewiderstand arbeitet viel störungsfreier als die Messung mit Verstärkerröhre und Galvanometer.

[1]) In Fig. 2 nicht eingezeichnet.

5. Meßkontrollen. Der Strom vom Glühdraht G zur Anode wird laufend abgelesen. Er beträgt 0,5 bis 2 mA. Änderungen dieses Stromes bedingen entsprechende Änderungen der Elektrometeraufladung und damit der Registrierkurve. Es werden daher nur solche Registrierkurven ausgewertet, während deren Aufnahme der Anodenstrom keine merklichen Schwankungen zeigte.

Würde der Faraday-Käfig F beim Drehen mehr oder weniger stark von Röntgenstrahlen aus den Metallteilen der Röhre getroffen, so könnten leicht periodische Schwankungen in den Registrierkurven vorgetäuscht werden. Daß solche Störungen jedoch nicht auftraten, wird durch den folgenden Leerversuch erwiesen: Der Platz der Goldfolie bei A wird freigelassen und die Röhre nur mit einer Goldfolie bei P in Betrieb genommen. Bei 250 kV weisen jetzt die Registrierkurven keinerlei periodische Schwankungen auf, sondern lediglich einen geringen konstanten Ausschlag. Dieser Ausschlag wird bei den Messungen zur Feststellung des Polarisationsbetrages in Abzug gebracht. Er ist großenteils durch Streuelektronen verursacht, denn er geht stark zurück, wenn man den Elektronenstrahl zwischen P und A durch einen Magneten ablenkt.

Die Elektrometerempfindlichkeit wird laufend kontrolliert und so eingestellt, daß der Ausschlag bei 0^0 etwa 40 Skt. groß ist. Änderungen des Ausschlages um $^1/_2$ Skt. können noch deutlich auf den Registrierkurven abgelesen werden. Wird der Anodenstrom geändert, so wird die Elektrometerempfindlichkeit entsprechend nachreguliert, bis der Ausschlag wieder 40 Skt. beträgt. Für die in Betracht kommenden Versuchszeiten (eine Umdrehung des Analysators in 2 Minuten) stellt sich der Elektrometerfaden trägheitsfrei ein.

Fehler in der Bestimmung des Azimutwinkels sind dadurch vermieden, daß die Trommel, die nach einer Drehung um 45^0 jeweils den Lichtstrahl freigibt, auf derselben Achse wie die Registriertrommel sitzt. Das erdmagnetische Feld war kompensiert ebenso wie in der früheren Untersuchung. Die Metallfolien wurden durch Aufdampfen im Hochvakuum hergestellt und lochfreie Folien ausgewählt. Die Folien wurden wiederholt ausgewechselt, ohne daß sich dadurch andere Polarisationsbeträge ergeben hätten.

6. Kontrollversuche mit Aluminiumfolien. Zur Kontrolle der Apparatur wurden zunächst anstelle der Goldfolien bei P und A Aluminiumfolien angebracht. Da die Polarisation stark mit der Ordnungszahl des Reflektors zunimmt[1]), waren in diesem Falle keine

[1]) Vgl. E. Rupp, Phys. ZS. **33**, 161, 1932.

merklichen Schwankungen der zweimal reflektierten Elektronen beim Drehen des Analysators A zu erwarten. Eine derartige Registrierkurve ist in der Fig. 3a wiedergegeben. Abszisse ist der Azimutwinkel mit den angegebenen Winkelwerten. Ordinate ist der Elektrometerausschlag. Auf dem Registrierpapier entsprechen 0,8 mm etwa 1 Skt. Änderung des Ausschlages. Ein Ausweichen der Kurve nach unten bedeutet Abnahme des Ausschlages.

Bei der zweimaligen Streuung an Aluminium treten keine periodischen Änderungen auf. Die Registrierkurve zeigt lediglich einen gleichmäßigen Gang, der auf eine geringe zeitliche Intensitätsabnahme des auf P auftreffenden Strahles zurückzuführen ist. Durch diese Messungen ist nachgewiesen, daß die Apparatur zur Durchführung der Polarisationsuntersuchungen geeignet ist und daß eine Störung durch Röntgenstrahlen nicht auftritt. Durch besondere Versuche wurde nachgeprüft, daß auch bei Anschalten des magnetischen Querfeldes keine periodischen Schwankungen auftraten.

7. *Messungen an Gold ohne Magnetfeld.* Nun werden die Goldfolien (Dicke etwa 10 μ) in die Röhre eingebracht und die gleichen Registrierungen bei der gleichen Spannung von 250 kV ausgeführt. In Fig. 3b ist eine solche

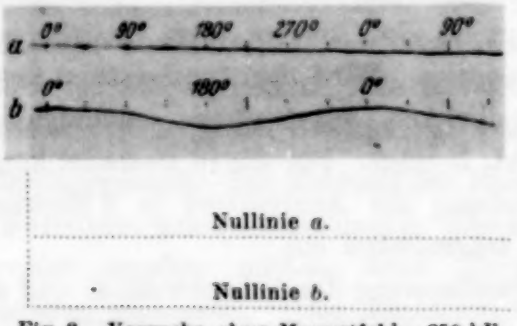


Fig. 3. Versuche ohne Magnetfeld. 250 kV.
a) Kontrolle an Aluminium.
b) Polarisation an Gold.
Die Fig. 3, 5 und 7 sind im Verhältnis 1 : 1,5 verkleinert gegenüber den Originalaufnahmen.

Registrierkurve wiedergegeben, die auf dasselbe photographische Papier wie die Fig. 3a aufgenommen worden ist. Man erkennt deutlich eine periodische Stromschwankung mit einem Maximum für 0^0 und einem Minimum für 180^0. Die Abweichung zwischen Maximum und Minimum beträgt etwa 4 Skt. bei einem Absolutausschlag von 40 Skt. Die Polarisation hat also eine Größe von etwa 10% in Übereinstimmung mit den früheren oben zitierten Messungen[1]) an einem Golddraht. Ebenso liegt das Maximum

[1]) E. Rupp, ZS. f. Phys. **79**, 642, 1932.

bei dem Azimutwinkel, wo zweimalige Streuung im gleichen Drehsinn stattgefunden hat (siehe Fig. 1). Ausführliche Angaben über die Winkellagen der Maxima und Minima sind weiter unten in der Tabelle 1 zusammengestellt.

8. Beeinflussung der Polarisation durch magnetische Felder[1]). In einem Magnetfeld beschreibt ein magnetisches Elektron eine Präzession, deren Periode τ_0 von der Feldstärke H abhängig ist, gemäß

$$\tau_0 = \frac{2\pi m c}{e H}. \tag{1}$$

Durch das Magnetfeld können nur solche Komponenten des Elektronenspins beeinflußt werden, die senkrecht zu den Kraftlinien stehen.

Ein *longitudinales* Magnetfeld kann daher nur diejenigen Spinkomponenten beeinflussen, die senkrecht zum Elektronenstrahl stehen. Es wird diese Spinkomponenten als Ganzes um die Strahlrichtung herumdrehen entsprechend der Präzessionsdrehung eines einzelnen Elektrons. So wird sich bei Zunahme des Magnetfeldes das Maximum der Elektronenpolarisation von 0° weg zu einem anderen Azimutwinkel verschieben. Die Winkeldrehung kann leicht berechnet werden. Für einen ruhenden Elektronenkreisel, auf den während der Zeit t ein Magnetfeld H einwirkt, ist der Drehwinkel gegeben durch

$$\varphi = \frac{2\pi t}{\tau_0}. \tag{2}$$

Durchfliegt das Elektron in einem Magnetfeld in Richtung des Feldes die Strecke l mit der Geschwindigkeit v, so wirkt das Magnetfeld während der Zeit $t = l/v$ auf den Elektronenkreisel ein.

Nun beträgt bei unseren Versuchen mit 250 kV die Strahlgeschwindigkeit v 74% der Lichtgeschwindigkeit. Nach der speziellen Relativitätstheorie ist der Lauf einer bewegten Uhr um den Faktor $\sqrt{1-\left(\frac{v}{c}\right)^2}$ verzögert. Das gilt unabhängig von der besonderen Beschaffenheit der Uhr und man darf erwarten, da der präzedierende Elektronenkreisel ja auch eine Uhr darstellt, daß die Präzessionsperiode τ des in der Richtung des magnetischen Feldes bewegten Elektrons um den gleichen Faktor größer ist als die Präzessionsperiode τ_0 des im Felde ruhenden Elektrons. Der zu erwartende Drehwinkel ist also

$$\varphi = \frac{2\pi l}{\tau_0 v}\sqrt{1-\beta^2} = \frac{e H l}{m c^2 \beta}\sqrt{1-\beta^2}. \tag{3}$$

[1]) E. Rupp u. L. Szilard, Naturwissensch. **19**, 422, 1931.

Die Versuche im Längsfeld gestatten demnach Aussagen über die Größe der Präzessionsperiode und über die relativistische Zeitverzögerung.

Läßt man ein *transversales* Magnetfeld auf den polarisierten Elektronenstrahl einwirken, so darf man außerdem noch Aufschlüsse über die Spinverteilung in bezug zur Einfallsebene E erwarten. Da der Elektronenstrahl durch das transversale Feld aber abgelenkt wird, muß die Ablenkung durch ein elektrisches Feld $\mathfrak{E}$ kompensiert werden, das senkrecht zum Magnetfeld H steht. Beide Felder müssen der Gleichung $\mathfrak{E} = 300 \frac{v}{c} H$ gemäß so aufeinander abgepaßt werden, daß vom bewegten System aus betrachtet kein elektrisches Feld vorhanden ist. Dann tritt an Stelle der Gleichung (3) die neue

$$\varphi' = \frac{2\pi l}{\tau_0 v}(1-\beta^2) = \frac{e H l}{m c^2 \beta}(1-\beta^2), \tag{4}$$

in der sich der relativistische Einfluß besonders stark geltend macht.

Sind die Spinkomponenten senkrecht zum Elektronenstrahl um die Strahlachse gleichmäßig verteilt, so ist es einerlei, wie das transversale Magnetfeld zur Einfallsebene E orientiert ist. Bevorzugen die Komponenten aber beispielsweise die Richtung senkrecht zur Einfallsebene, so wird ein transversales Magnetfeld, dessen Kraftlinien ebenfalls senkrecht zur Einfallsebene verlaufen, die Elektronenkreisel nicht beeinflussen. Anders aber ein transversales Feld, dessen Kraftlinien parallel der Einfallsebene E liegen. Es ist dann zu erwarten, daß bei einer bestimmten Feldstärke, die einem Drehwinkel $\varphi' = 90^0$ entspricht, die Spinkomponenten um die Strahlachse symmetrisch verteilt sind. In diesem Falle wird die Polarisation der Elektronen in der Azimutalebene verschwinden.

Erhöhen wir das Magnetfeld auf den doppelten Betrag bis zum Drehwinkel $\varphi' = 180^0$, so werden sich alle Richtungen der Spinkomponenten umkehren und das Intensitätsmaximum, das für $H = 0$ bei 0^0 lag, wird jetzt bei 180^0 zu erwarten sein.

9. Die Elektronenpolarisation im longitudinalen Magnetfeld. Wie erwähnt, ist die Versuchsröhre in der Fig. 2 dargestellt. Vor dem Einbau der Spule in die Röhre wurde das Magnetfeld topographisch vermessen. Die Spule hat etwa 2500 Windungen aus 0,4 mm starkem Draht. Die Länge der Spule beträgt 100 mm, ihr Innendurchmesser 24,5 mm. Zur Messung der Feldverteilung dient eine Probespule von 20 Windungen, die parallel der Spulenachse in verschiedenen Entfernungen vom Spulenende aufgestellt wird.

Für einen Spulenstrom von 0,985 Amp. ist das Ergebnis der Messung in der Fig. 4 dargestellt. Abszisse ist die Spulenlänge l in mm, Ordinate die Feldstärke in Gauß. Belegt man die einzelnen Feldmessungen mit Gewichten entsprechend den Wegstrecken, auf denen sie gelten, so erhält man als Mittelwert für das Spuleninnere 278 Gauß. Außerhalb der Blenden b_1 b_2 sinkt die Feldstärke sehr rasch ab. Sie beträgt zwischen 5 bis 10 mm Entfernung vom Spulenende 24 (rechte Seite) bzw. 28 (linke Seite) Gauß.

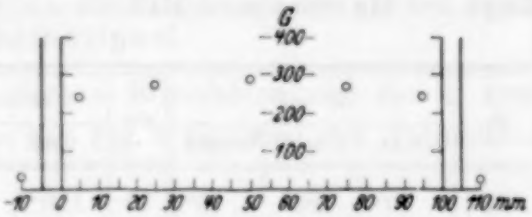


Fig. 4. Vermessung der Magnetspule.

Mit diesem Magnetfeld $H = 278$ Gauß ist eine Verdrehung der Polarisation um $\varphi = 86^0$ zu erwarten, wenn $l = 10$ cm und $v/c = 0{,}74$ entsprechend 250 kV.

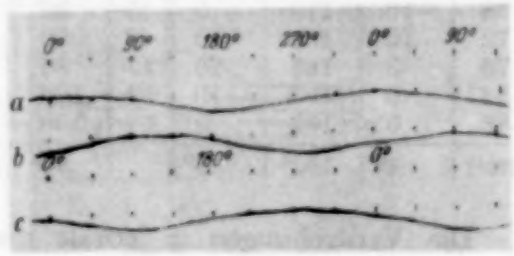


Fig. 5. Versuche im longitudinalen Magnetfeld. $a \cdot H = 0$, $b \cdot H = +278$ Gauß, $c \cdot H = -278$ Gauß. Die Nullinien sind weggefallen, sie liegen hier und in Fig. 7 etwa 21 mm unter der jeweiligen Kurve.

Die Polarisationsmessungen wurden wieder photographisch registriert. In der Fig. 5 sind solche Registrierkurven wiedergegeben, die unmittelbar nacheinander aufgenommen worden sind. Kurve a gilt für $H = 0$. Das Maximum der Polarisation liegt bei 0^0, das Minimum bei 180^0. Bei der Kurve b beträgt das Magnetfeld $+278$ Gauß. Das Maximumist jetzt um etwa 90^0 verdreht und ebenso das Minimum. Bei der Kurve c fließt der Strom in der Magnetspule umgekehrt, die Feldstärke ist also -278 Gauß. Jetzt ist eine Verdrehung um etwa 90^0 im umgekehrten Sinne gegenüber der Kurve a festzustellen. Wo in der Kurve b ein Maximum lag, liegt jetzt ein Minimum, die Verdrehung zwischen der Kurve b und c beträgt also etwa 180^0.

Über das Vorzeichen der Drehung ist folgendes zu sagen: Fließt der Strom in der Magnetspule von $+$ nach $-$ im Sinne des Uhrzeigers ($+278$ Gauß), so erfolgt die Verdrehung des Polarisationsmaximums ebenfalls im Sinne des Uhrzeigers. Kehrt man die Stromrichtung um, so kehrt sich auch die Verdrehung um.

Die folgende Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung der Lage der Maxima und Minima für eine größere Anzahl Registrierkurven. In der ersten Spalte ist die Nummer der Registrierkurve angeführt. Der Fehler in der Bestimmung des Azimutwinkels beträgt infolge der Breite der Maxima

$\pm 10^0$. In der untersten Zeile sind die Mittelwerte der Winkellagen angegeben.

Tabelle 1.

Lage der Maxima und Minima bei verschiedenen Feldstärken H im longitudinalen Feld.

Nr.	$H = 0$			Nr.	$H = +278$ Gauß			Nr.	$H = -278$ Gauß		
	1. max.	1. min.	2. max.		1. max.	1. min.	2. max.		1. min.	2. max.	2. min.
28	10^0	180^0	10^0	36	110^0	280^0	90^0	37	100^0	280^0	100^0
32	0	180	−10	40	80	270	90	39	90	280	100
34	10	170	0	41	80	270	80	56	80	280	90
35	10	190	− 5	43	80	280	90	58	80	260	110
38	−10	170	− 5	45	90	260	110	62	90	280	100
72	10	190	10	49	90	270	110	63	80	270	80
76	5	185	10	52	80	260	90	64	80	270	100
84	0	190	−10	53	100	280	100	66	90	260	90
86	0	180	5	54	100	280	90	69	100	270	100
Mittel	4^0	182^0	0^0		90^0	272^0	94^0		88^0	272^0	96^0

Die Verdrehungen φ erhält man dadurch, daß man die Winkeldifferenzen der Mittelwerte entsprechender Spalten bildet. Man findet so

$$+278 \text{ zu } 0 \text{ Gauß } \quad 86^0 - 90^0 - 94^0,$$
$$-278 \text{ zu } 0 \text{ Gauß } (92^0) - 94^0 - 88^0.$$

Der Fehler in dieser Bestimmung beträgt $\pm 10^0$. Nach der Rechnung ist, wie oben angegeben, eine Verdrehung $\varphi = 86^0$ zu erwarten. Dieser Wert ist demnach innerhalb der Versuchsfehler in Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen.

Ohne Berücksichtigung der relativistischen Zeitverzögerung wäre ein Drehwinkel von 126^0 zu erwarten. Die Abweichung gegenüber den hier gemessenen Verdrehungen ist so groß, daß aus unseren Versuchen auf die Gültigkeit der relativistischen Formel geschlossen werden darf.

10. Die Elektronenpolarisation im transversalen Magnetfeld. Mit einem transversalen Magnetfeld wurden nur solche Versuche ausgeführt, in denen die Kraftlinien parallel zur Einfallsebene E verliefen. In diesem Falle ist ein Verschwinden der Polarisation bei einem Magnetfeld von 440 Gauß zu erwarten, wenn $l = 10$ cm und $v/c = 0{,}74$ ist.

Die Versuchsröhre ist in Fig. 6 dargestellt. Bis auf die Drehvorrichtung für den Analysator A ist sie genau so gebaut wie die früher beschriebene Röhre[1]) (a. a. O., dortige Fig. 4). Ein Elektromagnet mit Eisenkern und mit Polschuhen im Innern der Röhre liefert das transversale Feld. Die Länge der

[1]) E. Rupp, ZS. f. Phys. **79**, 650, 1932.

Polschuhe beträgt $l = 10$ cm. An beiden Enden tragen sie die unterteilten Blendenbleche aus Permalloy zur Abschirmung des Magnetfeldes. Die Blendenöffnung ist 0,5 mm. Der Abstand der Polschuhe beträgt 10 mm. Der Streufluß des Magnetfeldes ist durch Panzerung der ganzen Spule abgeschirmt.

Zur Kompensierung der magnetischen Strahlablenkung dienen zwei Elektroden, von denen die obere in der Fig. 6 zwischen den Polschuhen

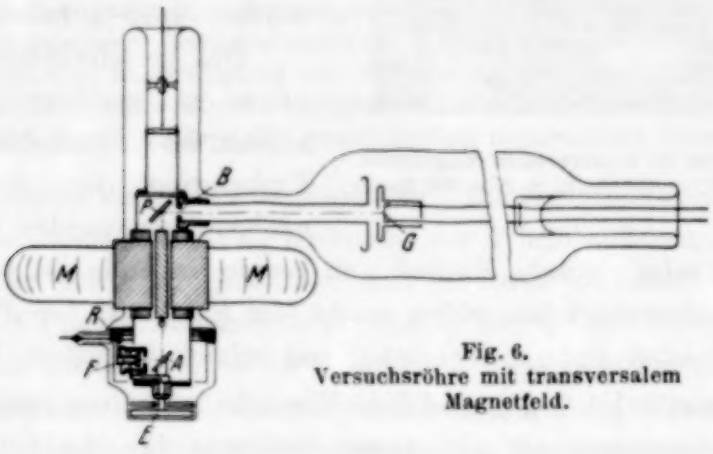


Fig. 6.
Versuchsröhre mit transversalem Magnetfeld.

sichtbar ist. Ihre Länge ist 10 cm, der Elektrodenabstand 4 mm. Die kompensierende elektrische Spannung wird an einen Potentiometerwiderstand abgegriffen. Sie wurde empirisch zu 39400 Volt bei einem Magnetfeld von 440 Gauß bzw. 81200 Volt bei dem doppelt so großen Feld von 880 Gauß ermittelt. Daß sie bei dem doppelt so großen Magnetfeld etwas höher als doppelt so groß gewählt werden mußte, liegt wahrscheinlich an Sprühverlusten. Das Magnetfeld zwischen den Polschuhen wurde topographisch vermessen mittels einer Probespule und mittels einer Wismutspirale. Sein Mittelwert ist 440 ± 20 Gauß in der einen Versuchsreihe, bzw. 880 ± 30 Gauß in der anderen. Unmittelbar außerhalb der Blenden sinkt es auf 30 Gauß und nimmt mit der Entfernung von den Blenden rasch noch weiter ab.

In der Fig. 7 sind drei nacheinander aufgenommene Registrierkurven bei verschiedenen Magnetfeldern wiedergegeben. Für $H = 0$ (Kurve *a*) haben wir wieder das Maximum bei 0^0 und das Minimum bei 180^0. Wird jetzt ein Magnetfeld von 440 Gauß eingeschaltet, so erhält man die Kurve *b*. Hier sind die periodischen Schwankungen völlig verschwunden, nur noch ein schwacher gleichmäßiger Elektrometergang ist verblieben. Wird das Magnetfeld auf 880 Gauß erhöht (Kurve *c*), so finden wir nun ein Minimum

bei 0° und ein Maximum bei 180°. Diese Kurve ist also gegenüber der für $H = 0$ um 180° verschoben[1]).

Das Verschwinden der Polarisation bei 440 Gauß ist in Übereinstimmung mit den theoretischen Erwartungen gemäß der Gleichung (4). Leider ist die Genauigkeit, mit der das Verschwinden festgestellt werden kann, nicht groß, denn bei geringen Polarisationsbeträgen werden die Maxima sehr flach und ebenso stört die Breite der Registrierkurve. Die Fehler dürften $\pm$ 10% betragen.

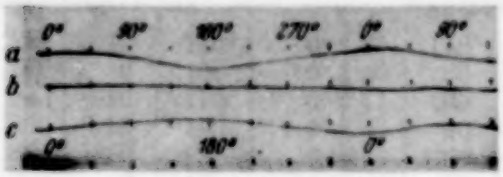


Fig. 7. Versuche im transversalen Magnetfeld. $a \cdot H = 0$, $b \cdot H = 440$ Gauß, $c \cdot H = 880$ Gauß.

Das Verschwinden der Polarisation ist unabhängig vom Vorzeichen des Magnetfeldes, wie durch Umkehrung der Stromrichtung nachgewiesen werden konnte.

Da der relativistische Einfluß sich gerade im Falle des transversalen Feldes besonders stark bemerkbar macht (der Faktor ist $1 - \beta^2$, gegenüber dem in fast allen anderen Versuchen mit schnell bewegtem Körper auftretenden Faktor $\sqrt{1 - \beta^2}$), sind diese Versuche trotz ihrer verhältnismäßig geringen Genauigkeit als ein neuer Nachweis für die Gültigkeit der speziellen Relativitätstheorie für schnell bewegte Elektronen anzusprechen; denn ohne Berücksichtigung des Faktors $1 - \beta^2$ wäre das Verschwinden der Polarisation an Stelle bei 440 Gauß schon bei 200 Gauß zu erwarten.

---

[1]) Daß der Betrag der Polarisation für 880 Gauß abgenommen hat gegenüber dem für $H = 0$, läßt sich nicht ohne weiteres erklären, wird aber wohl mit Inhomogenitäten des Magnetfeldes in Zusammenhang stehen.

Temperaturabhängigkeit der Dauerzugfestigkeit und Zerreißfestigkeit synthetischer Steinsalzkristalle.

Von **Diedrich Mahnke** in Halle a. d. S.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juni 1934.)

Die Dauerzugfestigkeit synthetischer Steinsalzkristalle wird für Zug senkrecht zur Würfelebene zwischen — 190 und + 765° C ermittelt. Der Temperaturverlauf stimmt qualitativ überein mit jenem der statischen Zerreißfestigkeit. Zunahme der Verformungsgeschwindigkeit bewirkt unterhalb des in höheren Temperaturen gelegenen Festigkeitsmaximums eine Beeinträchtigung, oberhalb davon hingegen eine Begünstigung von Verformung und Verfestigung. Es wird gezeigt, daß die Temperaturabhängigkeit der Plastizitätseigenschaften des Steinsalzes und der Metallkristalle grundsätzlich miteinander übereinstimmen.

§ 1. Aufgabe und Versuchsanordnung. Die *Zerreißfestigkeit* synthetischer Steinsalzkristalle für Zug senkrecht zur Würfelreißebene wurde von Burgsmüller bzw. Burgsmüller und Steiner zwischen — 269 und + 90° C, von Theile zwischen + 20 und + 600° C bestimmt[1]). Der gefundene steile Anstieg von + 40° C aufwärts kann offenbar nicht bis zur Schmelztemperatur (800° C) bestehen bleiben; zur Feststellung des zu erwartenden Maximums waren die Versuche auf das Temperaturgebiet oberhalb 600° C auszudehnen. Da ebene Reißflächen hier nur bei größeren als den bisher benutzten Belastungsgeschwindigkeiten zu erhalten sind, war zunächst der Einfluß solcher Belastungsgeschwindigkeiten auf das Festigkeitsverhalten in Hochtemperatur zu untersuchen. Zur Gewinnung eines bei allen Temperaturen verhältnismäßig einfach bestimmbaren Festigkeitsmaßes wurde schließlich die maximale vom Kristall beliebig lange Zeit hindurch getragene Belastung je Querschnittseinheit für Zug senkrecht zur Würfelebene (*Dauerzugfestigkeit*) gewählt.

Um den Anschluß an die vorerwähnten Versuchsergebnisse von Burgsmüller zu gewährleisten, wurden synthetische Kristalle aus dem gleichen reinsten Ausgangsmaterial benutzt (De Haen-NaCl, Fabrikationsnummer 196). Die allgemeine Versuchstechnik blieb die gleiche wie in früheren Arbeiten[2]) (Würfelspaltstäbchen aus der „Grundkristall"schicht mit Querschnitten von 3 bis 6 mm², Befestigung mit Zementkitt, stetige, erschütterungs- und knickfreie Belastungssteigerung). Zur dauernden Verfolgung des Verhaltens während des Zugversuches auch in Hochtemperatur befand

[1]) W. Burgsmüller, ZS. f. Phys. **80**, 299, 1933; **83**, 317, 1933; K. Steiner u. W. Burgsmüller, ebenda **83**, 321, 1933; W. Theile, ebenda **75**, 763, 1932. — [2]) A. Edner, ZS. f. Phys. **73**, 623, 1932; H. Schönfeld, ebenda **75**, 442, 1932; W. Theile, a. a. O.

sich das Kristallstäbchen in der Achse eines senkrechten, aufklappbaren elektrischen Röhrenofens mit zwei Quarzfenstern, durch die mittels gekreuzter Nicols auch eine Beobachtung der Spannungsdoppelbrechung möglich war. Die Fenster wurden hierzu durch Drehung des Ofens so eingestellt, daß die Durchsicht senkrecht zu dem schmäleren Flächenpaar des Stäbchens geschah, da Rhombendodekaeder-Gleitschichten stets parallel zu dieser Richtung auftreten[1]), während durch das andere Flächenpaar sichtbare Gleitschichten nur selten hinzukommen (vierscharige Gleitung).

§ 2. Belastungsgeschwindigkeit und Reißquerschnitt. Die oben erwähnten Zugversuche von Burgsmüller und Theile sind mit verhältnismäßig geringen Belastungsgeschwindigkeiten [6 bzw. 20 bis 40 g/mm² sec [2])] ausgeführt. Für 600° C zeigten sich hierbei infolge starker Einschnürungen nur mehr sehr schmale rechteckige Reißflächen; die eigenen Versuche bestätigten dies und ergaben bereits für 650° C Schneidenbildungen, an denen auch mikroskopisch keine meßbaren Reißflächen mehr festzustellen waren, selbst wenn die Belastungsgeschwindigkeit bis zu der maximalen, von der Apparatur zugelassenen Größe (350 g/mm² sec) gesteigert wurde.

Die Erwartung, daß meßbare Reißquerschnitte bei erheblich größeren Belastungsgeschwindigkeiten dennoch auftreten würden, bestätigte sich, als die *Belastung durch stoßfreie plötzliche Freigabe einer* mittels Hebelübersetzung wirkenden *konstanten Last* erfolgte. Damit hierbei Reißen eintritt, muß die auf die Einheit des Anfangsquerschnittes bezogene Belastung eine bestimmte Grenzspannung überschreiten, die offenbar mit der „Dauerzugfestigkeit" des Kristallmaterials für die gewählte Belastungsart übereinstimmt. Über die genauere Ermittlung dieser Größe wird im nächsten Abschnitt berichtet. Wird die „Dauerzugfestigkeit" überschritten, so treten stets meßbare Reißquerschnitte auf. Bei weiterer Vergrößerung der Last nimmt der Reißquerschnitt bis zu einem für die vorliegende Belastungsart charakteristischen, verhältnismäßig gut definierten Endwert zu: bei 650° C bis etwa 0,3 mm², bei 765° C auf etwa 0,06 mm² (Ausgangsquerschnitte etwa 4 mm²). Vermutlich bewirkt die weitere Lastvergrößerung

[1]) Hierzu sei hervorgehoben, daß (im Gegensatz zu Burgsmüller, a. a. O.) alle in dieser Arbeit benutzten Stäbchen parallel zur Wachstumsrichtung der Kristalle gespalten waren. Die Auszeichnung des schmäleren Flächenpaares (Translationsstreifung auf dem breiteren Flächenpaar) war von A. Edner (a. a. O., § 4b) noch nicht erkannt worden. — [2]) Diese kleine Verschiedenheit der Belastungsgeschwindigkeiten gibt nach H. Schönfeld (a. a. O., S. 453, Tabelle 5) in Zimmertemperatur nur sehr geringe Festigkeitsunterschiede, sofern man gleiches Kristallmaterial benutzt (bei Burgsmüller aus De Haen-NaCl Nr. 196, bei den synthetischen Kristallen von Theile aus De Haen-NaCl Nr. 186; vgl. dazu H. Schönfeld, a. a. O., S. 448, Tabelle 2).

keine weitere Zunahme der Belastungsgeschwindigkeit, so daß die Versuchsbedingungen nicht mehr geändert sind. Jedenfalls ergibt eine tatsächliche Vergrößerung der Belastungsgeschwindigkeit bei den erwähnten Temperaturen, z. B. durch einen kräftigen Schlag auf den Belastungshebel, wiederum größere Reißquerschnitte bis zur vollen Größe des Anfangsquerschnitts.

Die durch plötzliche Freigabe einer konstanten Last erzielten Reißquerschnitte zeigen das in Fig. 1 wiedergegebene Aussehen. Durch eigens

Fig. 1.
Reißquerschnitte synthetischer Steinsalzstäbchen beim Dauerzugversuch in Hochtemperatur (55fache Vergrößerung). Rekristallisierte Würfelreißebenen. Oben: 650°, große Last; links: 650°, kleine Last; rechts: 765°, große Last.

hierzu angestellte Spaltversuche an den Reißstücken ist sichergestellt, daß auch hier Würfelreißebenen vorliegen. In der Regel tritt die langgestreckte Querschnittsform auf, in etwa 10% aller Fälle hingegen ein vierlappiger Umriß; die Lage in bezug auf den Ausgangsquerschnitt des Kiristallstäbchens ist in Fig. 2 schematisch wiedergegeben. Nachdem bei diesen Formen keine der Abmessungen des Reißquerschnitts mit einer des Ausgangsrechtecks übereinstimmt, muß die dem Reißen vorangehende plastische Verformung allgemein durch vierscharige Rhombendodekaedergleitung zustande kommen. Die häufigeren langgestreckten Reißquerschnitte verdanken ihre Entstehung offensichtlich der Bevorzugung jenes Paares von Dodekaedergleitscharen, das zwischen gekreuzten Nicols senkrecht zu den schmalen Seitenflächen des Kristallstäbchens sichtbar ist (§ 1), wogegen das zweite Paar merklich zurückbleibt. An dem Zustandekommen der vierlappigen Reißquerschnitte scheinen die vier bezüglich der Zugrichtung kristallographisch gleichberechtigten Dodekaedergleitsysteme einigermaßen

gleichwertig beteiligt zu sein. Da die Ausbildung der Reißfläche auf einer *zeitlichen Ausbreitung an der Stäbchenoberfläche beginnender Anrisse* beruht[1]), kann man versuchen, die Querschnittsformen auf ein Fortdauern der plastischen Verformung durch vierscharige Dodekaedergleitung während der Entstehung der Reißfläche zurückzuführen. Eine restlose Deutung dieser Art begegnet jedoch der Schwierigkeit, daß etwa die Schmalseiten der langgestreckten Reißquerschnitte im allgemeinen nicht zueinander parallel sind und daher nicht ohne weiteres als Seiten eines ursprünglichen Rechteckquerschnittes aufzufassen sind; auch die Notwendigkeit der Entstehung einander genau gegenüberliegender Anrisse dürfte nicht ohne Hinzunahme weiterer Gleitsysteme verständlich werden. Zugunsten einer besonderen Beteiligung räumlich inhomogener Verformungs- und Verfestigungswirkungen spricht jedenfalls die Tatsache einer vollständigen Rekristallisation des Kristallmaterials längs der Reißquerschnitte. Sie ist an dem von zahlreichen Kristallflächen verschiedener Orientierung herrührenden Glitzern der vierlappigen Reißquerschnitte direkt erkennbar und wurde für beide Arten von Reißquerschnitten durch Laue-Aufnahmen besonders nachgewiesen.

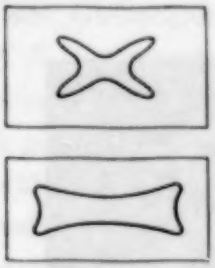


Fig. 2. Lage der Hochtemperatur-Reißquerschnitte in bezug auf den Ausgangsquerschnitt der Kristallstäbchen (schematisch).

§ 3. Temperaturabhängigkeit der Dauerzugfestigkeit. Die oben definierte „Dauerzugfestigkeit" des Steinsalzes senkrecht zur Würfelebene für stoßfreie plötzliche Freigabe des mit verschiedenen Gewichten versehenen Belastungshebels wurde im Temperaturbereich von — 190 bis + 765° C bestimmt. Zwischen — 190 und + 350° zeigten die Reißquerschnitte mit den rechteckigen Anfangsquerschnitten volle Übereinstimmung; eine aufgebrachte Belastung wurde von den Kristallstäbchen entweder überhaupt nicht, oder aber beliebig lange Zeit hindurch (> 120 min) getragen. Bis + 300° C erwies sich die Dauerzugfestigkeit erstaunlicherweise auf weniger als 1% genau reproduzierbar (Tabelle 1).

Oberhalb 350° C gibt es Belastungen, die von den Kristallstäbchen nur eine begrenzte Zeit hindurch getragen werden; bei Belastungsbeginn findet hierbei in Verbindung mit der Entstehung von Einschnürungen stärkere plastische Dehnung statt, die zu einem sehr langsamen „Kriechen" abklingt, worauf sich die Verformung schließlich wiederum belebt und unter weiterer

[1]) Vgl. dazu A. Edner, a. a. O., § 5e; H. Schönfeld, a. a. O., § 5, Fig. 10, 11; W. Schütze, ZS. f. Phys. **76**, 135, 1932, § 4, S. 143/144.

Tabelle 1.
Dauerzugversuche senkrecht zur Würfelebene an synthetischen Steinsalzkristallen bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur in Zentigraden	Spannungen in g/mm²		
	Belastungsgeschwindigkeit 350 g/mm² sec	Belastung durch stoßfreie plötzliche Freigabe einer Konstantlast	
	Dauerzugfestigkeit (Last je Anfangsquerschnitt)		Wahre Dauerzugspannung (Last je Endquerschnitt)
— 190		438	438
+ 20		168	168
+ 200		174	174
+ 300		350	350
+ 350		361—374	361—374
+ 400	368	273 < < 280	620
+ 550	118	128 < < 130	175
+ 650		96 < < 100	113
+ 765		36—39	41

Einschnürung zum Zerreißen führt[1]). Mit zunehmender Belastung je Einheit des Anfangsquerschnittes nimmt die bis zum Zerreißen erforderliche Zeitdauer monoton ab, wobei das Verhältnis von Reißquerschnitt zu Anfangsquerschnitt im allgemeinen ansteigt und schließlich dem bereits erwähnten Grenzwert (§ 2) zustrebt. Der Zusammenhang zwischen Zeitdauer und Belastung ist für die untersuchten höheren Temperaturstufen in Fig. 3 wiedergegeben; die Dauerzugfestigkeiten können aus diesen Kurven durch Extrapolation auf große Zeiten mit ausreichender Sicherheit ermittelt werden (Tabelle 1). Besondere, mit wenig geringeren Belastungen je Ausgangsquerschnitt angestellte Versuche haben ihre Richtigkeit bestätigt; durch Ausmessung der dabei auftretenden Einschnürungen konnten überdies die der Dauerzugfestigkeit entsprechenden wahren Spannungen erhalten werden (Tabelle 1).

Der Gang der Dauerzugfestigkeit mit der Temperatur ist in Fig. 5 dargestellt; vom *Höchstwerte in Tieftemperatur* abgesehen, tritt ein bei 350° C gelegenes *Maximum* auf, für die wahren Spannungen bei etwa 400° C.

Um den Einfluß der anfänglichen, sehr kurz dauernden Belastungssteigerung auf die Dauerzugfestigkeit kennenzulernen, wurden für 400 und 550° C Vergleichsversuche angestellt, bei denen die schließlich konstant bleibende Belastung mit einer Geschwindigkeit von etwa 350 g/mm² sec (mittels Schwimmer und Hebelübersetzung) hergestellt wurde. Die so erhaltene Dauerzugfestigkeit liegt bei 400° C *oberhalb*, bei 550° C *unterhalb*

[1]) Vgl. auch D. Hanson und M. A. Wheeler, Journ. Inst. Met. **45**, 229, 1931 (Al-Kristalle); G. F. Sperling, ZS. f. Phys. **74**, 476, 1932, Fig. 1 (Steinsalzkristalle in Zimmertemperatur).

der auf dem anderen Wege bestimmten Dauerzugfestigkeiten (Tabelle 1). Die Temperaturkurve der Dauerzugfestigkeit ist demnach *von der Aufbringungsweise der Belastung* in erheblichem Maße *abhängig*.

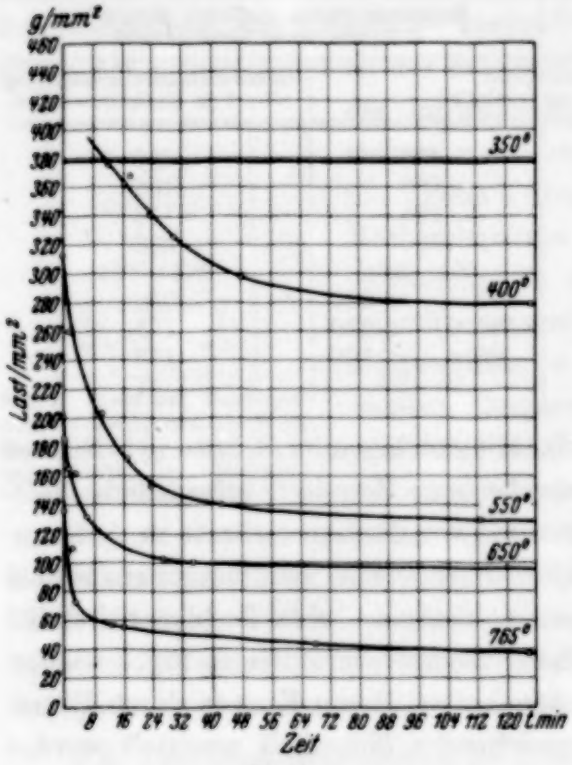


Fig. 3.

Bis zum Zerreißen erforderliche Belastungsdauer synthetischer Steinsalzstäbchen in Abhängigkeit von der Belastung je Einheit des Anfangsquerschnitts bei verschiedenen Temperaturen.

Zur Kennzeichnung des *Einflusses der kristallographischen Orientierung der Zugrichtung auf die Dauerzugfestigkeit* wurde die letztere für Würfel-, Dodekaeder- und Oktaederstäbchen (Zugrichtungen [100], [110], [111]) aus natürlichem Steinsalz von Wieliczka in der zuletzt erwähnten Weise (Belastungsgeschwindigkeit 350 g/mm² sec) bei 550° untersucht. Die erhaltenen Kurven für den Zusammenhang von Zeit und Belastung je Ausgangsquerschnitt gibt Fig. 4. Wie auch beim gewöhnlichen Zugversuch zeigen die Oktaederstäbchen die größte, die Würfelstäbchen die kleinste Festigkeit. Das Verhältnis der Dauerzugfestigkeiten für die drei Zugrichtungen,

$$[100]:[110]:[111] = 98:158:185 = 1:1{,}6:1{,}9,$$

liefert keine einfache Gesetzmäßigkeit und widerspricht insbesondere dem Sohnckeschen Normalspannungsgesetz.

§ 4. Temperaturabhängigkeit der Zerreißfestigkeit. Die Spannung, bei der im Dauerzugversuch das Zerreißen eintritt, fällt im Temperaturgebiet von — 190 bis 350° C mit der Dauerzugfestigkeit zusammen (Tabelle 1), da hier kein „Kriechen" und keine meßbaren Querschnittsverminderungen auftreten. Oberhalb 350° C kann aus dem Verhältnis von Dauerlast und *Reiß*querschnitt in jedem Einzelfalle eine kritische Spannungsgröße berechnet werden. Sie wird im allgemeinen jedoch *nicht* ohne weiteres einer Zerreißfestigkeit gleichzusetzen sein, *da die Form der Reißquerschnitte hier erst durch den zeitlichen Verlauf des Trennungsvorganges geschaffen wird* (§ 2). Versteht man unter Zerreißfestigkeit jene Spannung, bei welcher der sich

zur Reißfläche erweiternde Anriß gebildet wird, so ist für diesen Zeitpunkt die Kenntnis des Stäbchenquerschnittes längs der entstehenden Reißfläche erforderlich. Je größer der entstandene Reißquerschnitt, desto größer seine Annäherung an die im vorliegenden Falle erforderliche Rechteckform. Dies ergab sich für Dauerlasten, deren Aufbringung bereits nach wenigen Sekunden zum Zerreißen führte. Tatsächlich nimmt das Verhältnis von Dauerlast zu Reißquerschnitt in sämtlichen Versuchsreihen für 550, 650 und 765° C mit zunehmender „Kriechdauer" zu; die Zunahme geht bis zum Zwei- oder Dreifachen, verbleibt also innerhalb der gleichen Größenordnung.

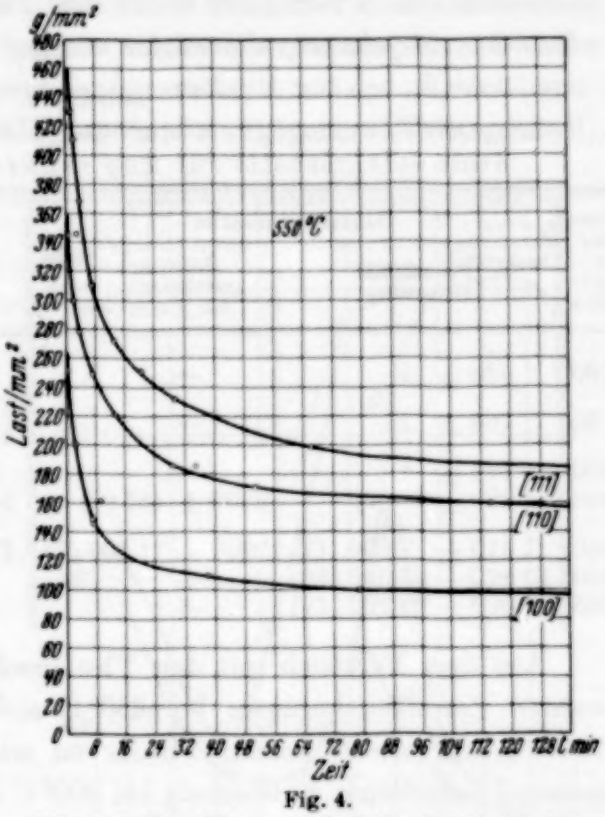


Fig. 4.

Bis zum Zerreißen erforderliche Belastungsdauer in Abhängigkeit von der Belastung je Einheit des Anfangsquerschnitts für verschiedene Zugrichtungen von natürlichem Steinsalz aus Wieliczka bei 550° C.

In den beiden für 400° C angestellten Versuchsreihen *fehlt* diese Zunahme, gemäß der Rechteckform der hier auftretenden Reißquerschnitte. Als Mittelwert für die Zerreißfestigkeit im Dauerversuch bei „plötzlicher" Belastung ergab sich hier 835 ± 78 g/mm² (7 Versuche), bei 350 g/mm² sec Belastungssteigerung hingegen 2780 ± 485 g/mm² (9 Versuche). Trotz der erheblichen Streuung der Einzelwerte darf man daraufhin als gesichert annehmen, *daß die Zerreißfestigkeit in sämtlichen Dauerzugversuchen bei Hochtemperatur von der Größe der Dauerlast bzw. der Kriechdauer merklich unabhängig ist und nur von der Temperatur sowie von der Art der Aufbringung der Dauerlast abhängt.*

Die Größenbereiche der aus den Versuchsdaten berechneten Verhältnisse von Dauerlasten und Reißquerschnitten sind in der unteren Hälfte der Tabelle 2 angegeben. In der oberen Tabellenhälfte sind die in der vorliegenden Arbeit erhaltenen echten Zerreißfestigkeiten den entsprechenden Daten von Burgsmüller und Theile gegenübergestellt. Man sieht, daß die Verhältnisse von Dauerlasten und Reißquerschnitten sich dem Temperaturgang

der echten Zerreißfestigkeiten ungezwungen anfügen, wobei *in der Nachbarschaft von* 650° C *ein Maximum erreicht und überschritten wird.* Wegen der weitgehenden Übereinstimmung der bei 650 und 765° C erhaltenen Reißquerschnitte nach Form und Größe darf das gleiche Verhalten auch für die *echten Zerreißspannungen* erwartet werden.

Tabelle 2.
Temperaturabhängigkeit der Zerreißspannungen synthetischer Steinsalzkristalle für Zug senkrecht zur Würfelebene.

Temperatur in Zentigraden	Dauerzugversuche		Zugversuche		Spannungen in g/mm²	
	„Plötzliche" Belastung	Belastungsgeschwindigkeit 350 g/mm² sec	Belastungsgeschwindigkeit 6—40 g/mm² sec			
— 190	438 ± 1	—	514 ± 11	Burgsmüller an S 2	Echte Zerreißspannungen	
+ 20	168 ± 1	—	213 ± 10	Burgsmüller an S 2	Echte Zerreißspannungen	
+ 200	174 ± 1	—	252	Theile an S 1	Echte Zerreißspannungen	
+ 400	835 ± 78 (7)	2780 ± 485 (9)	582 5430	Theile an S 1	Echte Zerreißspannungen	
+ 550	1 310 — 7 690 (7)	7960 — 11 300 (7)	7760 (600°)	Theile an S 1	Echte Zerreißspannungen	
+ 650	13 800 — 56 300 (10)	—			Dauerlast	
+ 765	12 000 — 24 700 (7)	—			Reißquerschnitt	

Aus dem Vergleich mit den Theileschen Daten ergibt sich, daß die wahren Zerreißspannungen bei 650° C sicherlich *von der Größenordnung* 10000 g/mm² sind[1]), zumal Theile an seinem vollkommensten Kristallmaterial natürlicher Entstehung bei 600° C eine echte Zerreißfestigkeit von 10300 g/mm² unmittelbar gemessen hat. *Von* 400° *abwärts* erkennt man im übrigen einen deutlichen Einfluß der Belastungsgeschwindigkeit auf die Zerreißfestigkeit; *bei Zunahme der Belastungsgeschwindigkeit wird die Zerreißfestigkeit hier merklich herabgesetzt.* Eine Gegenüberstellung des Temperaturverlaufes der Zerreißfestigkeit für „statische" und „dynamische" Beanspruchung[2]) mit dem Temperaturgang der Dauerzugfestigkeit bringt Fig. 5.

Die an Würfelstäbchen aus natürlichem Steinsalzmaterial bei 550° C gefundenen Versuchsdaten zeigen ein ähnliches Verhalten wie die Schmelz-

[1]) In der ursprünglichen Fassung dieser Arbeit wurden die Verhältnisse Dauerlast : Reißquerschnitt versehentlich auch für die Hochtemperatur-Dauerzugversuche als wahre Zerreißspannungen angesehen, wodurch die diesbezüglichen Zahlenangaben in die Besprechung dieser Ergebnisse im Handb. d. Phys., 2. Auflage, Bd. XXIV/2, Ziff. 21 E eingegangen sind. Auf die Notwendigkeit der hier gebrachten Präzisierung und Richtigstellung ist von Prof. A. Smekal hingewiesen worden. — [2]) Vgl. dazu etwa J. Weerts, Dynamische und statische Zugversuche an Aluminium-Einkristallen. Forschungsarb. d. VDI, Heft 323, 1929.

flußkristalle; das Verhältnis von Dauerlast zu Reißquerschnitt besitzt etwas höhere Zahlenwerte (12670 bis 18980 g/mm²), entsprechend den hohen, für das gleiche Kristallmaterial von Theile ermittelten „statischen" Zerreißfestigkeiten (500° C: 9650 g/mm²; 600° C: 10300 g/mm²). Bei den Dodekaeder- und Oktaederstäbchen dagegen zeigte sich eine abnorm starke Zunahme des Verhältnisses Dauerlast : Reißquerschnitt mit der „Kriechdauer" (bei [110] z. B. für 1 min.: 6000 g/mm², für 114 min.: 155000 g/mm²!), deren Ausmaß zunächst unverständlich bleibt[1]).

§ 5. Besprechung der Versuchsergebnisse. Mit der Wahl der Dauerzugfestigkeit ist ein *Festigkeits*maß gefunden worden, dessen Temperaturgang praktisch für den ganzen Existenzbereich des Steinsalzkristalls bestimmbar ist. Dieser Temperaturgang zeigt grundsätzlich das gleiche Verhalten wie die Temperaturabhängigkeit der „statischen" Zerreißfestigkeit, soweit diese bisher bestimmt werden konnte (Fig. 5). Die Dauerzugfestigkeit sinkt von den verhältnismäßig hohen Tieftemperaturwerten zu einem in der Nachbarschaft der Zimmertemperatur gelegenen Kleinstwert ab, erreicht um 350° C ein sekundäres Maximum und fällt hierauf bis zum Schmelzpunkt auf sehr geringe Werte ab. Die zugehörige dynamische Zerreißfestigkeit besitzt einen ähnlichen Verlauf, dessen Höchstwert indes um 650° C gelegen ist.

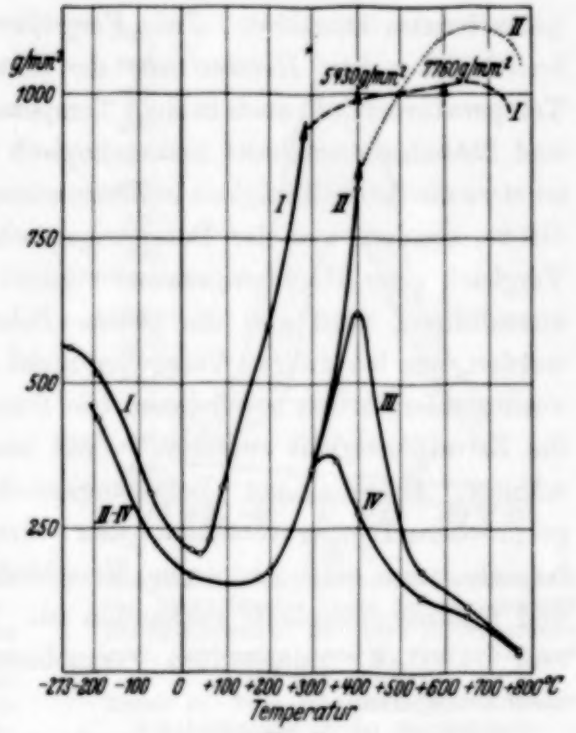


Fig. 5.
Temperaturabhängigkeit der Festigkeitseigenschaften synthetischer Steinsalzkristalle für Zug senkrecht zur Würfelebene.
Kurve I: „Statische" Zerreißfestigkeit. Kurve II: „Dynamische" Zerreißfestigkeit. Kurve III: Wahre Dauerzugspannung. Kurve IV: Dauerzugfestigkeit (= Last je *Anfangs*querschnitt).

Mit den vorliegenden Versuchen dürfte endgültig klargestellt sein, daß der Steinsalzkristall *keine temperaturunabhängige Zerreißfestigkeit* besitzt, wie sie von Joffé, Kirpitschewa und Lewitzky für den Bereich von — 190

[1]) Siehe Fußnote 1, S. 184.

bis + 650° C behauptet worden ist[1]). Die genannten Autoren geben an, daß in höheren Temperaturen zur Ausschaltung der Plastizität mit sehr großer Belastungsgeschwindigkeit gearbeitet wurde, wobei übersehen worden war, daß bereits in Zimmertemperatur deutliche Plastizität vorhanden[2]) ist. Nun ist es auch nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit zweifellos möglich, durch Erhöhung der Belastungsgeschwindigkeit die makroskopischen Plastizitätswirkungen z. B. so weitgehend herabzusetzen, daß der Reißquerschnitt bis zur Größe des ursprünglichen Stäbchenquerschnittes anwächst. *Jede Vergrößerung der Belastungsgeschwindigkeit bewirkt aber eine Herabsetzung der Zerreißfestigkeit* in dem betrachteten Temperaturbereich, auch in dem Temperaturgebiet, in dem Reißquerschnitt und Stäbchenquerschnitt makroskopisch miteinander übereinstimmen. So ist etwa die Zerreißfestigkeit in Zimmertemperatur keine eindeutig bestimmte Größe, sondern von der Belastungsgeschwindigkeit abhängig. Um einen Vergleich einer Hochtemperaturfestigkeit mit jener bei Zimmertemperatur auszuführen, muß also die *gleiche Belastungsgeschwindigkeit* angewendet werden, was bei Joffés Versuchen nicht zutrifft. Im übrigen geht aus der vorliegenden Arbeit sowie jener von Burgsmüller eindeutig hervor, daß die Zerreißfestigkeit zwischen — 253 und + 350° C bei entsprechend gewählter, festgehaltener Belastungsgeschwindigkeit die erwähnte ausgesprochene Temperatur*abhängigkeit* besitzt, trotzdem in diesem Temperaturbereich keine makroskopische Verschiedenheit zwischen Reißquerschnitt und Anfangsquerschnitt vorhanden ist. Die von Joffé, Kirpitschewa und Lewitzky mitgeteilten Versuchsergebnisse können daher nicht zu Recht bestehen.

Da jeder Zugspannung senkrecht zur Würfelebene des Steinsalzkristalls eine halb so große *Schubspannung längs der Gleitrichtung der Rhombendodekaedergleitebenen* entspricht, kann die für diese Zugrichtung bestimmte Temperaturabhängigkeit der Dauerzugfestigkeit bzw. der Zerreißfestigkeit auch unmittelbar als *Temperaturabhängigkeit des Plastizitätsverhaltens* verstanden werden. Der statischen bzw. der dynamischen Zerreißfestigkeit entspricht im besonderen die Schubspannung an der Zerreißgrenze, d. h. jene maximale Schubspannung, die der Kristall unter den betroffenen Verformungsbedingungen durch „Verfestigung" überhaupt zu erreichen vermag. Der Temperaturgang dieses Schubspannungshöchstwertes kann für einige Metallkristalle (Zn, Cd, Mg, Al) aus den von E. Schmid und Mitarbeitern

[1]) A. Joffé, M. W. Kirpitschewa u. M. A. Lewitzky, ZS. f. Phys. **22**, 286, 1924. — [2]) A. Smekal u. F. Blank, Phys. ZS. **31**, 229, 1930; F. Blank, ZS. f. Phys. **61**, 727, 1930.

für verschiedene Temperaturen ermittelten Verfestigungskurven entnommen werden, wodurch ein Vergleich des Plastizitätsverhaltens dieser Metalle mit dem des Steinsalzes möglich wird[1]). Die genannten Versuche an Metallkristallen wurden allerdings nicht bei festgehaltener kristallographischer Orientierung der Zugrichtung angestellt, so daß, unbeschadet der Richtungsunabhängigkeit der Verfestigungskurven, für verschiedene Zugrichtungen verschiedene Höchstwerte der Schubspannung längs des wirksamen Gleitsystems erhalten wurden. Der Zusammenhang zwischen Temperatur und

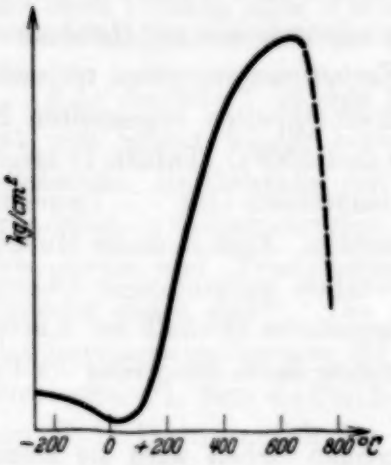


Fig. 6.
Temperaturabhängigkeit der *statischen* Zerreißfestigkeit synthetischer Steinsalzkristalle für Zug senkrecht zur Würfelebene (halbschematisch, Tieftemperaturgebiet überhöht). Bei doppeltem Ordinatenmaßstab zugleich Schubfestigkeit längs der Rhombendodekaeder-Gleitebenen an der Zerreißgrenze.

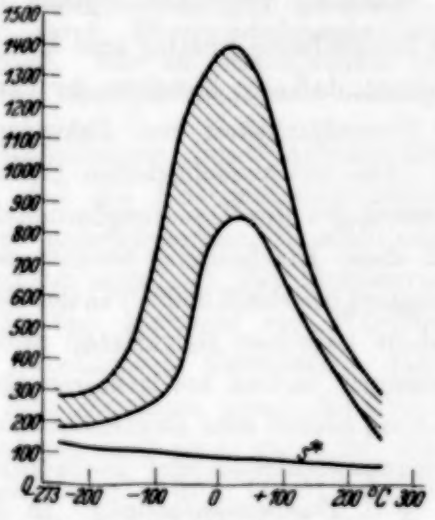


Fig. 7.
Temperaturabhängigkeit der Schubfestigkeit von Zinkkristallen längs der hexagonalen Basisgleitebenen an der Zerreißgrenze (nach Messungen von W. Fahrenhorst und E. Schmid).
Kurve *S*: Temperaturabhängigkeit dieser Schubspannung an der Streckgrenze.

maximaler Schubspannung wird bei den Metallkristallen demnach an Stelle einer Kurve durch ein Kurvenband darzustellen sein. Dieses Kurvenband ist für die Gleitverformung nach hexagonalen Basisebenen in Fig. 7 für *Zink*kristalle wiedergegeben. Der entsprechende Kurvenverlauf für *Steinsalz*kristalle ist in Fig. 6 halbschematisch gezeichnet.

Man sieht, daß grundsätzlich die gleiche Glockenform erhalten wird, das Kurvenmaximum des Metallkristalls aber bei erheblich niedrigerer Temperatur liegt als das des Salzkristalls. Der entsprechende Kurvenverlauf für Cd-Kristalle zeigt eine noch tiefere Temperaturlage des Kurvenmaximums, bei Mg und Al wird durch die bisher verfügbaren Versuchsdaten vorläufig

[1]) A. Smekal, Metallwirtschaft **10**, 831, 847, 1931, Fig. 5; Phys. ZS. **34**, 363, 1933; Strukturempfindliche Eigenschaften der Kristalle (Handb. d. Phys., 2. Aufl., Bd. XXIV/2), Ziff. 21, A., 1933.

nur der Kurvenabfall in Richtung der hohen Temperaturen festgelegt. *Die Plastizitätseigenschaften der Metallkristalle und des Steinsalzkristalls stimmen demnach qualitativ miteinander überein.* Durch die wesentlich geringere Plastizität des Steinsalzkristalls (hohe Temperaturlage des Kurvenmaximums) erfährt das Tieftemperaturgebiet unterhalb der Glockenkurve hier eine bedeutende Verbreiterung, so daß der Kurvenanstieg in Tieftemperatur beim Steinsalz bequem zugänglich wird, während bei Metallkristallen bisher nur Andeutungen dafür vorliegen.

Nach den Ergebnissen dieser Arbeit sind das Tieftemperaturgebiet sowie der benachbarte Anstieg zum Maximum der Glockenkurve dadurch gekennzeichnet, daß eine *Zunahme der Verformungsgeschwindigkeit mit Herabsetzung der Zerreißfestigkeit bzw. Behinderung der Verfestigungsvorgänge verbunden* ist. Die mit verschiedenen Belastungsgeschwindigkeiten angestellten Bestimmungen der Dauerzugfestigkeit bei 400 und 550° C (Tabelle 1) zeigen, daß diese Erscheinung *jenseits des Kurvenmaximums* (für die Dauerzugfestigkeit oberhalb 350° C) *in das Gegenteil umschlägt.* Auch in dieser Hinsicht besteht zwischen Salzkristall und Metallkristallen vollkommene Übereinstimmung, indem bei letzteren *für die Temperaturen oberhalb der Kurvenmaxima überall eine Begünstigung der Verfestigung durch Steigerung der Verformungsgeschwindigkeit* beobachtet ist.

§ 6. Zusammenfassung. In der vorliegenden Arbeit wird die Dauerzugfestigkeit synthetischer Steinsalzkristalle für Zug senkrecht zur Würfelebene zwischen — 190 und + 765° C bestimmt. Der gefundene Temperaturverlauf stimmt qualitativ überein mit dem bis 600° C bekannten Temperaturgang der statischen Zerreißfestigkeit; es wird wahrscheinlich gemacht, daß die letztere Temperaturkurve um 650° C ein Maximum besitzt und gegen den Schmelzpunkt zu stark abfällt. Bei Temperaturen unterhalb des Maximums der genannten Temperaturkurven wird durch Zunahme der Verformungsgeschwindigkeit eine Beeinträchtigung von Verformung und Verfestigung bewirkt, jenseits des Kurvenmaximums dagegen eine Begünstigung der Verfestigung. Der Steinsalzkristall und die Metallkristalle stimmen bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Plastizitätseigenschaften qualitativ miteinander völlig überein.

Die vorstehende Arbeit wurde von Herrn Professor A. Smekal angeregt. Für ihre Förderung durch Mittel und Leihgabe von Apparaten der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei auch hier ergebenst gedankt.

Halle a. d. S., Institut für theoretische Physik, Februar 1934.

Festigkeitseigenschaften bewässerter Salzkristalle. VI.

Richtungsabhängigkeit der Streckgrenze gleichmäßig abgelöster Steinsalzstäbchen.

Von **Sofie Dommerich** in Halle a. d. S.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juni 1934.)

Durch Bestimmung der Streckgrenzen gleichmäßig abgelöster Steinsalzstäbchen von 14 verschiedenen Orientierungen wird gezeigt, daß deren plastische Verformung in Zimmertemperatur *entweder durch Rhombendodekaeder-Gleitung oder durch Gleitung nach Würfelebenen* erfolgt. Für die Streckgrenzen beider Verformungsarten wird das Schmidsche *Schubspannungsgesetz* bestätigt.

§ 1. Aufgabe. In den früheren Mitteilungen dieser Arbeitenfolge[1]) hat sich immer wieder herausgestellt, daß die Plastizitätseigenschaften bewässerter Salzkristalle mit jenen von unbewässertem Kristallmaterial grundsätzlich übereinstimmen. Im besonderen ergab sich, daß *Bewässerungsstreckgrenze und Trockenstreckgrenze für Zug senkrecht zur Würfelebene* einander *gleich* sind[2]). Die daraufhin naheliegende Vermutung, daß die Bewässerungsstreckgrenze für beliebige Zugrichtungen, gleich der Trockenstreckgrenze[3]), dem Schmidschen *Schubspannungsgesetz* gehorcht, konnte von K. H. Dommerich für die Zugrichtungen [100], [110] und [112] unter der Voraussetzung bestätigt werden[4]), daß hier, wie für bewässerte [100]-Stäbchen unmittelbar bekannt[5]), Gleitung nach Rhombendodekaederebenen stattfindet. Bei Zug senkrecht zur Oktaederebene (111) wurden im Bewässerungsversuch gleichfalls bestimmte Streckgrenzen erhalten; aus dem Schubspannungsgesetz folgt jedoch eindeutig, daß eine Rhombendodekaedergleitung bei solchen „Oktaederstäbchen" nicht in Frage kommt.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit besteht darin, die Natur dieser bisher unbekannten Gleitmöglichkeit des bewässerten Steinsalzes auf-

---

[1]) U. Heine, ZS. f. Phys. **68**, 591, 1931 (Ablösungsversuche an NaCl und KCl in ruhendem Wasserspiegel); E. Rexer, ebenda **72**, 613, 1931 (Einfluß verschiedener Lösungsmittel und ihrer Ablösungsformen); G. F. Sperling, ebenda **74**, 476, 1932 (Orientierungsabhängigkeit der Zugfestigkeit trockener und bewässerter Steinsalzkristalle); K. H. Dommerich, ebenda **80**, 242, 1933 (Plastizitätsbeginn gleichmäßig abgelöster Steinsalzstäbchen); K. Wendenburg, ebenda **88**, 727, 1934 (Zeitliche Nachwirkung der Ablösung mit verschiedenen Lösungsmitteln). — [2]) G. F. Sperling, a. a. O.; K. H. Dommerich, a. a. O.; ferner N. Davidenkow u. M. Classen-Nekludowa, Phys. ZS. d. Sow.-Union **4**, 25, 1933; vgl. auch K. Wendenburg, a. a. O., S. 728, Anm. 3. — [3]) Trockenversuche an KCl- und KBr-Kristallen: W. Schütze, ZS. f. Phys. **76**, 151, 1932, Tabelle 2. — [4]) K. H. Dommerich, a. a. O., § 3 C, Tabelle 3. — [5]) G. F. Sperling, a. a. O., § 6, Fig. 7 und 8 auf S. 488.

zuklären und deren Bereich gegen den der Rhombendodekaedergleitung abzugrenzen. Hierzu wurden möglichst zahlreiche, sämtlich in einer Dodekaederebene gelegene Zugrichtungen untersucht. Die Gesamtheit der so erhaltenen Streckgrenzen ergab die Gelegenheit zu einer umfassenden Prüfung des Schmidschen Schubspannungsgesetzes.

§ 2. Richtungsabhängigkeit der Streckgrenzen. Als Ausgangsmaterial für die vorliegenden Versuche dienten die „Grundkristall"schichten[1]) aus der Schmelze gezogener Steinsalzkristalle (S 4) aus reinstem Kahlbaum-NaCl mit Analysenschein. Die Herstellung und gleichmäßige Ablösung der Versuchsstäbchen sowie die Bestimmung ihrer Bewässerungsstreckgrenzen erfolgten wie in der bereits genannten Arbeit meines Bruders, auf die bezüglich aller Einzelheiten verwiesen werden mag[2]). Die Ablösungsquerschnitte der Stäbchen bewegten sich zwischen 0,10 und 2,50 mm^2 und zeigten keinen Einfluß auf die Versuchsergebnisse. Die Bestimmung der Bewässerungsstreckgrenzen erfolgte stets nach Beendigung der Ablösung, wenn die Stäbchen von gesättigter Salzlösung umgeben waren; die Belastungsgeschwindigkeit betrug zumeist 5,44 g/sec. Für die Zugrichtungen, die mit der Rhombendodekaedernormale Winkel φ bis zu 70° bildeten, wurde die Verlängerung der Versuchsstäbchen mit 140000facher optischer Vergrößerung beobachtet, für die beiden restlichen Zugrichtungen mit 1050facher Vergrößerung; der stetige Anschluß der Beobachtungsergebnisse belegt, daß die Bestimmung der Bewässerungsstreckgrenze, wie schon bei G. F. Sperling und K. H. Dommerich[3]), von der benutzten Vergrößerung unabhängig ist.

Tabelle 1.
Bewässerungsstreckgrenzen synthetischer Steinsalzkristalle für verschiedene Zugrichtungen einer Dodekaederebene.

Winkel φ zwischen [110] und der Zugrichtung	Bewässerungsstreckgrenze in g/mm^2	Anzahl der Einzelversuche	Winkel φ zwischen [110] und der Zugrichtung	Bewässerungsstreckgrenze in g/mm^2	Anzahl der Einzelversuche
0°	311 ± 13,1	10	40°	485 ± 25,4	8
10°	330 ± 16,8	10	45°	484 ± 23,2	9
20°	460 ± 20,8	9	50°	401 ± 21,2	13
23°	491 ± 20,4	10	60°	246 ± 11,4	10
25°	490 ± 20,8	9	70°	192 ± 8,9	11
30°	486 ± 22	9	80°	162 ± 7,9	8
35°	509 ± 21	13	90°	151 ± 6,25	21

[1]) Vgl. dazu etwa A. Edner, ZS. f. Phys. **73**, 623, 1932; H. Schönfeld, ebenda **75**, 442, 1932. — [2]) K. H. Dommerich, a. a. O., § 2. — [3]) Vgl. dazu auch K. Wendenburg, a. a. O., S. 728, Anm. 3.

Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengestellt und in Fig. 1 in das Polardiagramm einer Rhombendodekaederebene eingetragen. Wie bereits erwähnt, ist für bewässerte „Würfelstäbchen" ($\varphi = 90^0$) unmittelbar festgestellt, daß die Gleitung nach *Rhombendodekaederebenen* erfolgt, wobei, wie im Trockenversuch, *als Gleitrichtung die Würfelflächendiagonale* (= Rhombendodekaedernormale) wirksam ist[1]). Nach den Erfahrungen an Metallkristallen ist zu erwarten, daß diese Gleitrichtung auch für weitere Gleitebenen erhalten bleibt. Als solche kommen nach den bisherigen Literaturangaben für trockenes Steinsalz[2]) Würfel- und Oktaederebenen in Betracht.

Tabelle 2.

Berechnete Schubspannungskomponenten längs der [110]-Gleitrichtungen für Rhombendodekaeder-, Würfel- und Oktaedergleitebenen an den Bewässerungsstreckgrenzen der Tabelle 1.

Winkel φ zwischen [110] und der Zugrichtung	Schubspannungskomponenten an der Bewässerungsstreckgrenze in g/mm² für die angenommene Gleitebene		
	Dodekaeder	Würfel	Oktaeder
0^0	77,7 ± 3,3	110 ± 4,6	127 ± 5,3
10^0	75,0 ± 3,8	141 ± 7,2	143 ± 7,3
20^0	74,5 ± 3,4	217 ± 9,8	186,5 ± 8,4
23^0	66,5 ± 2,8	235 ± 9,9	190 ± 8,0
25^0	56,9 ± 2,4	236 ± 9,9	183 ± 7,7
30^0	30,4 ± 1,4	234 ± 10,5	160 ± 7,2
35^0	—	240 ± 9,8	140 ± 5,7
40^0	29,1 ± 1,5	239 ± 12,4	151 ± 7,8
45^0	60,5 ± 2,9	242 ± 11,6	169 ± 8,1
50^0	76,3 ± 4,0	198 ± 10,5	153 ± 8,1
60^0	76,9 ± 3,5	107 ± 4,9	106 ± 9,9
70^0	78,7 ± 3,6	62 ± 2,8	87 ± 4,0
80^0	77,2 ± 3,8	28 ± 1,4	72 ± 3,5
90^0	75,5 ± 3,1	—	62 ± 2,5

Um die Beziehungen der erhaltenen Bewässerungsstreckgrenzen zu diesen Ebenen klarzustellen, wurden für die einzelnen Bewässerungsstreckgrenzen der Reihe nach die Schubspannungen längs Rhombendodekaeder-, Würfel- und Oktaeder-Gleitebenen mit der Rhombendodekaedernormale als Gleitrichtung berechnet. Beschränkt man sich von

[1]) G. F. Sperling, a. a. O., § 6. — [2]) E. Rexer, ZS. f. Phys. **76**, 735, 1932, Fig. 10 (Ultramikroskopischer Nachweis von Würfelgleitung in Zimmertemperatur); G. Tammann u. W. Salge, N. Jahrb. f. Min., Beil.-Bd. **57**, 117, 1928 (Nachweis von Oktaedergleitung in erhöhter Temperatur). Die Angaben der letzteren Veröffentlichung über die Gleitrichtung werden in einer demnächst an dieser Stelle erscheinenden Arbeit von H. Wolff im Sinne der Vermutung des Textes Berichtigung finden.

vornherein auf jene Ebenen und Gleitrichtungen, die unter der Gesamtheit kristallographisch gleichwertiger Systeme die größte Schubspannungskomponente liefern, so erhält man die in der Tabelle 2 zusammengestellten Zahlenwerte.

Für die Geltung des Schmidschen Schubspannungsgesetzes ist erforderlich, daß die Schubspannungskomponente eines bestimmten Gleit-

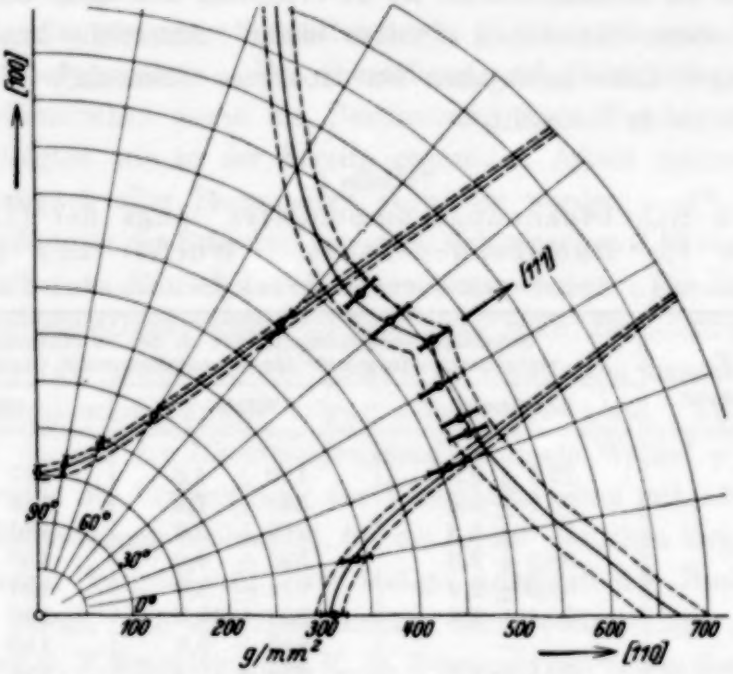


Fig. 1. Polardiagramm der Streckgrenzen synthetischer Steinsalzkristalle für verschiedene Zugrichtungen in einer Rhombendodekaederebene. Ausgezogene Kurven: nach dem Schubspannungsgesetz berechneter Streckgrenzenverlauf für Gleitung nach Rhombendodekaeder- und nach Würfelebenen.

systems richtungsunabhängig gefunden wird. Nach Tabelle 2 trifft dies bei *Rhombendodekaedergleitung für* 0 *bis* 20°, *sowie* 50 *bis* 90° innerhalb der Fehlergrenzen zu, ebenso *zwischen* 23 *und* 45° für *Gleitung nach Würfelebenen*. Als Mittelwerte für die Schubspannungen dieser beiden Gleitebenenarten an der Bewässerungsstreckgrenze ergeben sich

$$\mathfrak{S}_{(1\,1\,0)} = 76{,}4 \pm 3{,}5\ \mathrm{g/mm^2},$$
$$\mathfrak{S}_{(1\,0\,0)} = 238{,}0 \pm 10{,}6\ \mathrm{g/mm^2}.$$

Die aus diesen Daten für sämtliche Zugrichtungen einer Dodekaederebene berechneten Streckgrenzen des bewässerten Steinsalzes sind in Fig. 1 durch die ausgezogenen Kurven wiedergegeben. Sie zeigen, daß der Wechsel von Dodekaeder- zu Würfelgleitung bei Zugrichtungen erfolgt, die mit der Dodekaedernormale [110] Winkel von 21 bzw. 48° bilden; bei der

Oktaedernormale [111] als Zugrichtung ($\varphi = 35^0\,16'$) findet ein Übergang von doppelter Würfelgleitung ($\varphi < 35^0\,16'$) zu einfacher Gleitung nach dem dritten Würfelgleitsystem ($\varphi > 35^0\,16'$) statt. Das Ergebnis der vorliegenden Versuche ist also, daß bewässerte Steinsalzkristalle entweder die wohlbekannte *Rhombendodekaedergleitung* oder — im Winkelbereich von $\varphi = 21^0$ bis $\varphi = 48^0$ — plastische Verformung durch *Würfelebenengleitung* aufweisen; ferner, daß für beide Verformungsmechanismen das *Schmidsche Schubspannungsgesetz exakt befolgt* erscheint.

§ 3. Besprechung der Versuchsergebnisse. Das Auftreten von *Würfelebenengleitung* ist an unbewässertem Steinsalz für Druck senkrecht zur Oktaederebene von Rexer erstmalig festgestellt worden[1]). Die Übereinstimmung mit den vorliegenden Bewässerungsergebnissen belegt nunmehr auch für die Richtung [111], daß die Plastizitätsvorgänge im Trockenversuch und im Bewässerungsversuch grundsätzlich einander gleichartig sind. Das Zusammenfallen von Trockenstreckgrenze und Bewässerungsstreckgrenze für die [100]-Richtung und die hier nachgewiesene ausnahmslose Geltung des Schubspannungsgesetzes für die Bewässerungsstreckgrenzen der übrigen Zugrichtungen, berechtigen zu der Folgerung, daß die Trockenstreckgrenzen ganz allgemein durch die Bewässerungsstreckgrenzen gegeben sind. Die vorliegende Arbeit hat in diesem Sinne von vornherein nichts anderes als die *Bestimmung von Trockenstreckgrenzen* ausgeführt, wobei zur Steigerung der sie kennzeichnenden winzigen plastischen Verlängerungen der *Kunstgriff der Bewässerung* angewendet ist.

Da in höheren Temperaturen für Steinsalz eine *Gleitung nach Oktaederebenen* sichergestellt erscheint[2]), wird man fragen, ob diese dritte Gleitebenenart nicht auch in Zimmertemperatur aufzutreten vermag. Aus den Daten der Tabelle 2 ist zu entnehmen, daß dies ohne Widerspruch mit den bisherigen Feststellungen allenfalls für $\varphi = 20$ bis $\varphi = 25^0$ möglich wäre, wobei das Schubspannungsgesetz zu einer Oktaederebenen-Schubspannung an der Streckgrenze von

$$\mathfrak{S}_{(111)} = 187 \pm 8\ \mathrm{g/mm^2}$$

führen würde. Der unter dieser Voraussetzung berechnete Streckgrenzenverlauf ist in Fig. 2 dargestellt, die im übrigen ganz der Fig. 1 entsprechend gezeichnet ist. Eine sichere Entscheidung für oder gegen eine Mitwirkung von Oktaedergleitung in Zimmertemperatur war durch die vorliegenden Versuche nicht möglich und dürfte nur mit noch empfindlicheren Nachweismitteln erbracht werden können.

---

[1]) E. Rexer, a. a. O. — [2]) G. Tammann und W. Salge, a. a. O.; H. Wolff, a. a. O.

Die Feststellung, daß beim Übergang der Zugrichtung aus der Umgebung der Würfel- bzw. Dodekaedernormale zur Oktaedernormale ein *Wechsel des Verformungsmechanismus* stattfindet, könnte zu der Vermutung Anlaß geben, daß bei Fortsetzung der Verformung über die Streckgrenze hinaus auch wesentliche *Verschiedenheiten der Verfestigungsanstiege* eintreten. Wie die *näherungsweise Geltung des Sohnckeschen Normalspannungsgesetzes für die Richtungsabhängigkeit der Zerreißgrenze des bewässerten Steinsalzes* zeigt[1]), dürfte dies für die erzielbaren *Höchst-*

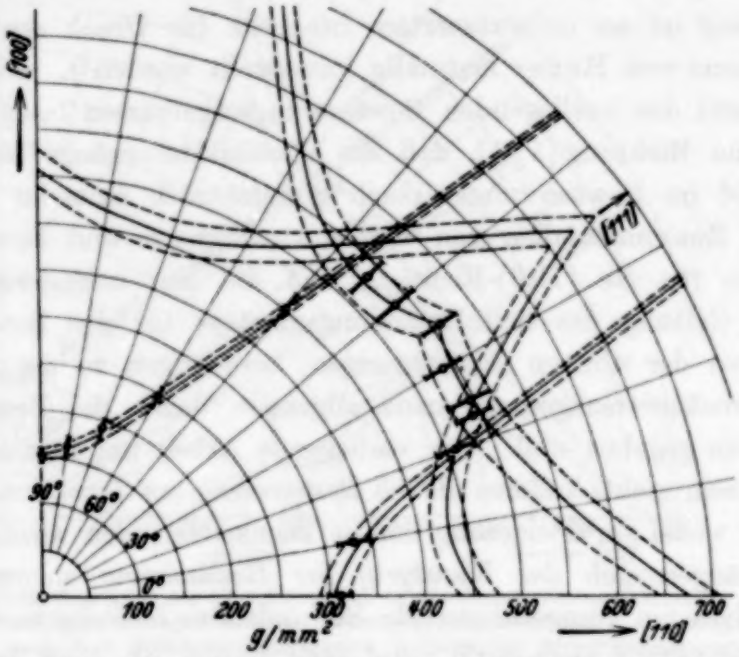


Fig. 2. Richtungsabhängigkeit der Streckgrenze synthetischer Steinsalzkristalle wie Fig. 1. Ausgezogene Kurven: theoretischer Verlauf nach dem Schubspannungsgesetz für Gleitung nach Rhombendodekaeder-, Würfel- und Oktaederebenen.

verfestigungen *nicht* zutreffen. Die Konstanz der Bewässerungs-Zerreißnormalspannung für die Würfelreißebene scheint unabhängig davon erfüllt, nach welcher Gleitebenenart die vorangegangene Verformung und Verfestigung stattgefunden haben.

Für die *Trocken-Zerreißfestigkeit* des Steinsalzes ist die Geltung des Sohnckeschen Normalspannungsgesetzes in ähnlichem Umfang belegt, wobei nur bei Oktaederstäbchen gelegentlich deutlich kleinere Zerreißfestigkeiten gefunden sind[2]). Die Trockenfestigkeit des hier untersuchten

---

[1]) G. F. Sperling, a. a. O.; K. H. Dommerich, a. a. O. — [2]) G. F. Sperling, a. a. O.; W. Schütze, ZS. f. Phys. **76**, 151, 1932, Tabelle 4.

synthetischen Kristallmaterials für Zug senkrecht zur Würfelebene ergab sich zu

$$\mathfrak{N}_{(1\,0\,0)} = 208 \pm 14{,}7\ \mathrm{g/mm^2}.$$

Die gegenseitige Lage der mittels des Normalspannungsgesetzes daraus für verschiedene Zugrichtungen berechneten Zerreißgrenzen und der vorhin bestimmten Streckgrenzen zeigt Fig. 3. Man sieht, daß die Streckgrenzen teilweise höher liegen als die Zerreißgrenzen, so daß erstere durch Trockenversuche für diese Zugrichtungen nicht bestimmt werden könnten. Da

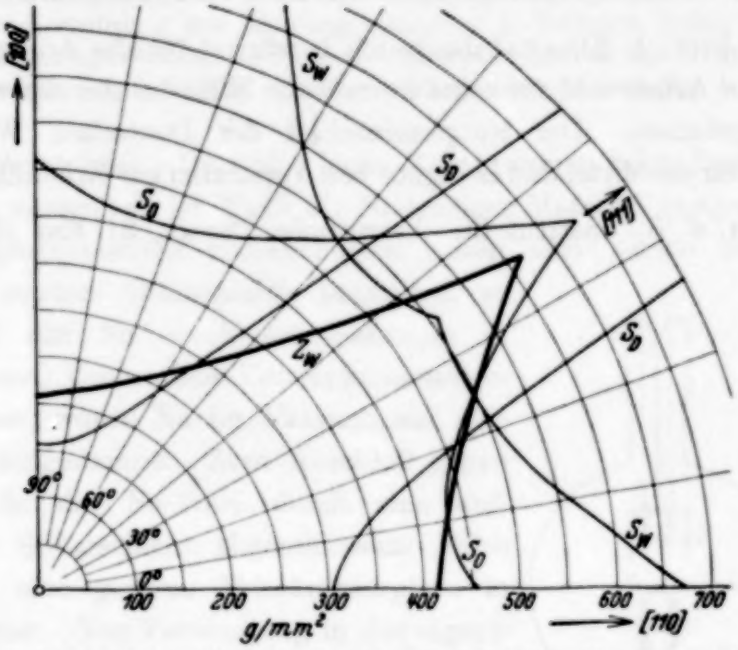


Fig. 3. Richtungsabhängigkeit von Streckgrenze und Zerreißgrenze synthetischer Steinsalzkristalle in Zimmertemperatur (wie Fig. 1 und 2). Theoretischer Streckgrenzenverlauf nach dem Schubspannungsgesetz für Gleitung nach Rhombendodekaeder- (S_D), Würfel- (S_W) und Oktaederebenen (S_O); Richtungsabhängigkeit der Zerreißgrenze für Würfelreißebenen (Z_W) nach dem Normalspannungsgesetz.

bereits bei erheblich niedrigeren Spannungen als den Streckgrenzen plastische Verformung durch Gleitebenen nachweisbar ist[1]), entsteht aus dieser ungewöhnlichen Reihenfolge von Streckgrenzen und Zerreißgrenzen kein Widerspruch. Für die Nachbarschaft der Oktaedernormale dagegen sollte im Trockenversuch eine Überschreitung der Streckgrenze der Würfelgleitung auftreten. Mit Rücksicht auf die hier vorliegende Übereinstimmung von Gleitebenen und Reißebenen ist es denkbar, daß diese Überschreitung nicht immer zustande kommt und daher gerade hier niedrigere Zerreißnormalspannungen auftreten.

[1]) W. Schütze, ebenda **76**, 135, 1932, § 3.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit werden die Streckgrenzen gleichmäßig abgelöster Steinsalzstäbchen für 14 verschiedene Zugrichtungen bestimmt, die in einer Rhombendodekaederebene gelegen sind. Für Zugrichtungen, deren Winkel mit der [110]-Richtung dieser Ebene kleiner als 21° und größer als 48° sind, erfolgt die plastische Verformung nach *Rhombendodekaeder-Gleitebenen*, für den zwischen diesen Winkeln gelegenen Bereich nach *Würfel-Gleitebenen*. Für beide Verformungsmechanismen ist das Schmidsche Schubspannungsgesetz innerhalb der Fehlergrenzen erfüllt.

Herrn Prof. A. Smekal danke ich herzlichst für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit und für seine freundliche Hilfe bei der Auswertung der Versuchsergebnisse. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die Mittel und Leihgabe von Apparaten zur Kristallherstellung.

Halle a. d. S., Institut für theoretische Physik, 31. Mai 1934.

Atomtrümmermessungen an metallischem Natrium.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Juni 1934.)

Von **Atty König** in Halle a. d. S.

Vorliegende Arbeit berichtet über die Messungen von H-Strahlen, die durch Polonium-α-Strahlen aus Natrium ausgelöst wurden. Messungen von Chadwick, Constable und Pollard[1]) zeigten für die Na-Atomtrümmer eine verwaschen verlaufende Absorptionskurve. Die Erfolge der im Hallischen Institut ausgearbeiteten Anordnung zur Messung einzelner H-Teilchen ließen hoffen, daß auch bei den Kernprotonen des Na eine Absorptionskurve mit Gruppenstruktur nachweisbar sein würde, was die vorliegenden Messungen bestätigen.

Folienherstellung. Da Chlor keine Kernprotonen beim Beschießen mit α-Strahlen aussendet, ist NaCl als Na-haltiges Material geeignet. Wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften lassen sich jedoch nur schlecht genügend saubere Dünnschliffe herstellen, so daß NaCl nur für Rückwärtsmessungen in Frage kommt. Um saubere Vorwärtsmessungen zu erreichen, wurde Na im Vakuum auf eine Goldfolie aufgedampft. Zum Abschluß gegen Luft wurde die Na-Folie durch eine aufgedampfte Silberschicht abgeschlossen. Man muß also eine gewisse Primärabsorption in Kauf nehmen. Vor Verwendung in der eigentlichen Apparatur wurde das Na durch mehrfache Destillation im Hochvakuum weitgehend gereinigt. Die Destillationsampulle wurde dann in die Zerstäubungsapparatur gesetzt, die aus einem kugelförmigen Glasgefäß mit drei Schliffansätzen bestand (Fig. 1). Durch den unteren Schliff konnte das Heizöfchen *O* eingeführt werden, seitlich war der Halter *F* für die Goldfolie, auf die das Natrium aufgestäubt wurde, angebracht, und von oben her ragte eine Versilberungsapparatur *V* in die Kugel. Das Öfchen bestand aus zwei koaxialen Porzellangefäßen, zwischen denen eine Konstantandrahtwicklung eingelegt war.

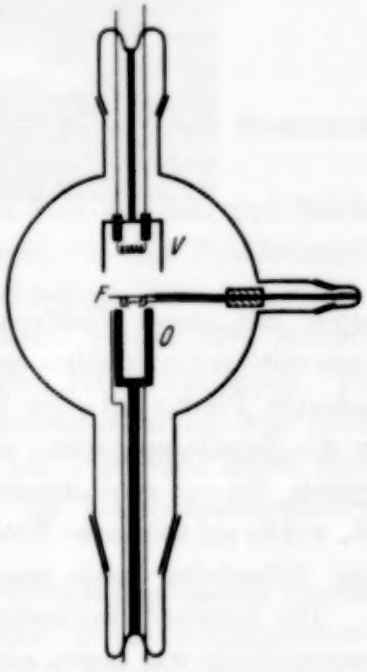


Fig. 1. Zerstäubungsapparatur.

[1]) J. Chadwick, J. E. R. Constable u. E. C. Pollard, Proc. Roy. Soc. London (A) **130**, 463, 1931.

Durch einen Vorversuch wurde die Temperatur des Öfchens in Abhängigkeit vom Heizstrom gemessen. Bei 0,4 Amp. wurden 400° erreicht, wo eine merkliche Verdampfung des Natriums beginnt. Um zu verhindern, daß von der Seite her Luft an das Na kommen kann, wurde nur ein kreisrund ausgeblendetes Stück der Goldfolie bestäubt. Die Blende, die am seitlichen Folienhalter angebracht war, konnte nach der Bestäubung von

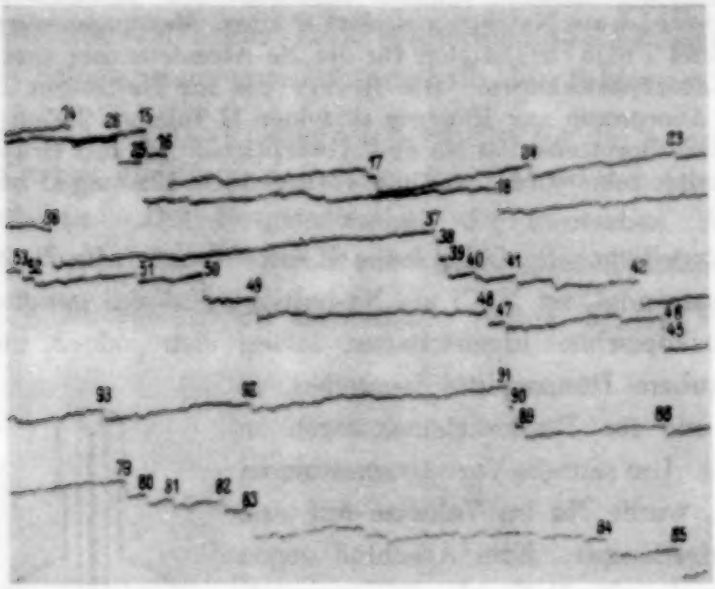


Fig. 2. Reg. Nr. 77.

außen mit einem Elektromagneten entfernt werden. Die Folie wurde dann mittels des Schliffes um 180° gedreht. Nun wurde die ganze zu Gebote stehende Fläche mit einer Silberschicht bedeckt, die mit der von oben her in die Zerstäubungskugel eingeführten Anordnung V erzeugt wird: Eine Spirale, die aus zwei dünnen Ag-Drähten und einem Platindraht gewickelt ist, wurde auf schwache Rotglut erhitzt, wobei das Ag langsam verdampfte. Der Silberbelag hatte ungefähr eine Dicke von 8 mm Luftäquivalent.

Die Schichtdickenbestimmung geschah durch Wägung. Die Szintillationsmethode war hierzu nicht geeignet, weil die Folien dabei zu lange an der Luft lagen. Die Na-Schicht betrug im Mittel 22 μ, was einem Luftäquivalent von 12 mm (0° und 760 mm Hg) entspricht.

Meßapparatur. Das Meßverfahren für die Protonen ist hinreichend beschrieben worden[1]). Einige wichtige Daten: die Minimalabsorption für die Protonen (Kammerverschluß) betrug 35 mm Luftäquivalent (0°,

[1]) F. Heidenreich, ZS. f. Phys. **86**, 675, 1933.

760 mm Hg). Elektrometerempfindlichkeit 3300 E.Q. pro mm Ausschlag bei 2 m Skalenabstand. In Fig. 2 und 3 sind zwei Ausschnitte aus Meßblättern reproduziert (Verkleinerungsmaßstab 1 : 2), die deutlich zeigen, mit welcher Klarheit und Eindeutigkeit die photographische Aufzeichnung der einzelnen H-Teilchen erfolgt. Als Energiequelle dienten Polonium-α-Strahlen. Die ersten Messungen wurden mit einem Präparat

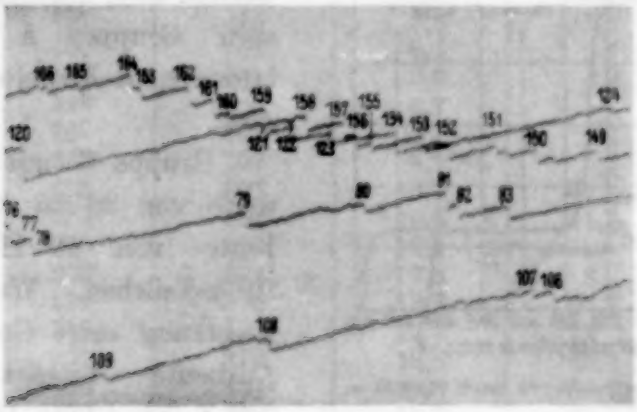


Fig. 3. Reg. Nr. 124.

von ungefähr 700 stat. Einh. ausgeführt[1]). Für die weiteren Messungen standen 2700 stat. Einh. zur Verfügung[2]).

Meßergebnisse. Die Messungen hatten zum Ziel, die Zahl und Reichweite der emittierten Protonen in Abhängigkeit von der Primärenergie zu ermitteln. Da die Messungen unter zwei verschiedenen Winkeln zwischen Primär- und Sekundärstrahl vorgenommen wurden (0 und 90°), gewinnt man an Sicherheit für die Deutung der einzelnen Protonengruppen. Die Variation der Primärenergie geschah durch Zwischenschaltung von Goldfolien zwischen Präparat und Substanz, deren Luftäquivalent durch Szintillationsbeobachtung bestimmt wurde. Für die Sekundärabsorptionen wurde nur Glimmer verwandt.

1. Versuchsreihe. In Fig. 4 sind die nach vorwärts gemessenen Kurven dargestellt. Als Abszisse sind die Absorptionen in cm Luftäquivalent, als Ordinaten die Ausbeuten pro 10^7 α-Teilchen eingetragen. Das Präparat war so stark, daß die α-Teilchen in einem Öffnungskegel von nur $\pm 24{,}5^0$ auf die Na-Folie treffen konnten. Der Abstand der Folie von der Kammeröffnung war 11,1 mm, was einem Öffnungskegel von 10^0 entsprach.

[1]) Frau Prof. Dr. L. Meitner sei hier ein Dank für die Überlassung des Poloniumpräparates ausgesprochen. — [2]) Fräulein Dr. Rona, die das starke und besonders reine Präparat zur Verfügung stellte, dankt die Verfasserin für das freundliche Entgegenkommen.

Kurve I, die mit einer α-Strahlreichweite von 2,92 cm (Maximalwert) aufgenommen ist, zeigt deutlich zwei Reichweitengruppen, von denen die eine eine Reichweite von 21 cm und die andere eine von 47 cm hat. Die Bezeichnung der beiden Gruppen als C und D ist deshalb so gewählt, weil aus den rechtwinkligen Messungen, die mit höherer α-Reichweite gemacht worden sind, hervorgeht, daß noch zwei Gruppen A und B mit kürzeren Reichweiten vorhanden sind.

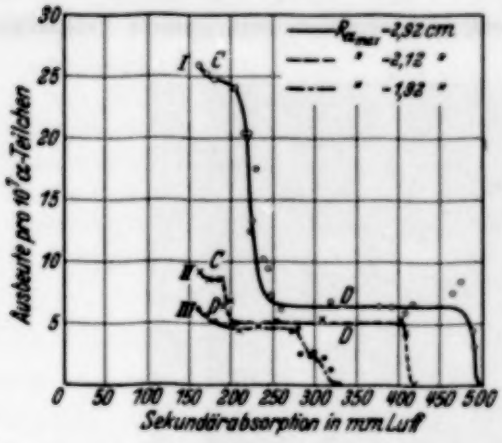


Fig. 4. Absorptionskurve nach vorwärts.

Gruppe C mit einer Reichweite von 20 cm hat eine Ausbeute von 18 H-Teilchen auf 10^7 α-Teilchen. Weit schwächere Besetzung zeigt Gruppe D. Die Ausbeute beträgt hier nur 7 H-Teilchen pro 10^7 α-Teilchen. Ihre Reichweite variiert sehr stark mit der α-Strahlenergie, was aus den Kurven II und III ersichtlich ist. Bei Gruppe C nimmt die Besetzung mit der Primärenergieabnahme sehr stark ab, dagegen ist die Ausbeutenabnahme von Gruppe D geringer. Die Reichweite der Gruppe C verändert sich mit abnehmender α-Strahlenergie nur wenig. Bei einer α-Strahlreichweite von 2,12 cm maximal (Kurve II) beträgt sie noch 19 cm, bei 1,92 cm (Kurve III) konnte diese Gruppe nicht mehr gemessen werden, d. h. ihre Reichweite liegt unterhalb 16 cm Luftäquivalent.

Bei einer Reichweite unterhalb von 1,82 cm maximal war die Besetzungszahl der Gruppe D zu gering, als daß man noch definitive Aussagen über den Kurvenverlauf machen konnte.

Aus diesen Messungen (Fig. 4) folgt somit, daß α-Strahlen innerhalb eines Reichweitenintervalls von etwa 3 bis 0 cm zwei gut ausgeprägte Reichweitengruppen von Protonen liefern. Aus den Messungen bei verschiedenen Maximalenergien der α-Strahlen folgt, daß sich die Reichweiten bei den Gruppen im Sinne der α-Energie ändern, ebenso die Ausbeuten, wobei zwischen den Gruppen C und D zunächst nur ein quantitativer Unterschied besteht, daß sich nämlich die Besetzungszahlen der Gruppe C sehr erheblich, die der Gruppe D nur wenig mit der Primärenergie ändern.

2. Versuchsreihe. Fig. 5 zeigt vier Absorptionskurven nach der rechtwinkligen Methode. Sie wurden mit einem Steinsalzkristall gemessen, aus dem eine kreisrunde Scheibe ausgeblendet wurde. Eine Vergleichs-

Tabelle 1 (für Kurve I. Fig. 4).

Registriernummer	Sekundärabsorption	Zahl der beobachteten Teilchen	Gemessene H-Teilchen pro Stunde	Relative H-Teilchen pro Stunde	Ausbeute pro 10^7 α-Teilchen
65	375	165	5,4	5,4	6,48
68	392	171	5,3	5,3	6,36
69	410	115	5	5	6
70	419	58	5,7	5,7	6,84
71	492	76	2,8	2,8	3,36
72	465	84	6,4	6,4	7,68
73	488	144	3,8	3,8	4,56
76	319	65	5,7	5,7	6,84
77	260	107	5	5,2	6,24
78	246	157	5,7	5,9	7,08
80	233	207	10,7	11,2	13,44
82	238	304	10,6	11,3	10,17
83	220	330	13,1	14	12,6
84	242	224	7,5	8	9,6
85	228	306	13,3	14,7	17,64
86	219	125	15,4	17	20,4
87	201	278	18,5	20,4	24,6
88	180	467	18,3	20,7	24,84
89	170	368	18,7	21,2	25,44
90	160	389	19,1	21,6	25,92
92	217	366	15	17	20,4
94	472	201	6,1	7,1	8,52

Tabelle 2 (für Kurve II. Fig. 4).

97	160	187	6,5	7,7	9,24
98	171	140	6	7,1	8,52
99	319	191	3,8	4,5	5,4
100	200	128	4,9	5,8	6,9
101	210	119	3,2	3,9	4,68
103	233	137	3,3	4	4,8
104	188	110	6	7,1	8,5
105	419	52	0,4	0,4	0,48
106	190	256	5,8	7,2	8,64
107	410	124	2,8	3,5	4,2
108	400	52	3,8	4,5	5,4
109	423	62	—	—	—

Tabelle 3 (für Kurve III. Fig. 4).

111	170	142	3,8	4,8	5,76
112	180	139	3,5	4,5	5,4
114	210	113	3,5	4,6	5,52
115	319	80	0,9	1,1	1,3
116	300	172	1,7	2,3	2,76
117	311	89	1,4	1,8	2,16
119	295	150	1,5	2,1	2,52
120	259	95	3,3	4,7	5,64
122	273	152	2,7	3,8	4,56
123	283	138	1,5	2,2	2,64
124	160	172	3,6	5,3	6,36
125	280	113	2,8	4,1	4,92

messung mit NaOH zeigte, daß unter den angewandten Versuchsbedingungen Chlor keine Atomtrümmer liefert. Es wurde für die Messungen Steinsalz wegen seiner homogenen Oberfläche gewählt, denn beim Aufgießen des NaOH auf eine Goldfolie kann sich leicht die Oberfläche deformieren. Die gemessenen Ausbeuten wurden auf Na-Element umgerechnet.

Bei voller Primärenergie entsteht Kurve I (Fig. 5). Sie zeigt deutlich drei diskrete Reichweitengruppen. Gruppe A hat eine Ausbeute von 13 H-Teilchen auf 10^7 α-Teilchen und eine Reichweite von 8 cm. Gruppe B besitzt eine Ausbeute von 24 H-Teilchen pro 10^7 α-Teilchen bei einer Reichweite von 14 cm, und Gruppe C ist mit 33 H-Teilchen pro 10^7 α-Teilchen besetzt. Diese Gruppe entspricht der Gruppe C (Fig. 4) nach vorwärts. Dort hat sie eine Reichweite von 21 cm und hier infolge der höheren Primärenergie 23 cm. Gruppe D der Vorwärtsmessungen konnte nicht mehr aufgelöst werden, denn die Besetzungszahl war zu gering. Aus Tabelle 4 geht hervor, daß pro Stunde für Gruppe C nur 2,3 Teilchen gemessen wurden; bei dieser Anordnung konnte also Gruppe D garnicht hervortreten, denn nach den Vorwärtsmessungen verhalten sich die Ausbeuten der beiden Gruppen wie 2,7 : 1. Die Besetzung ist also zu gering, als daß man über diese Gruppe bei den rechtwinkligen Messungen definitive Aussagen machen könnte.

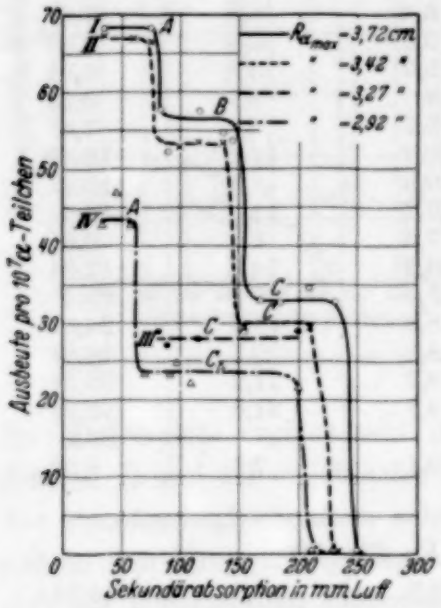


Fig. 5. Absorpstionskurve, rechtwinklig gemessen.

Kurve II der Fig. 5 ist mit einer maximalen α-Strahlreichweite von 3,42 cm aufgenommen. Bei den Gruppen A und B bleiben Ausbeute und Reichweite innerhalb der Meßgenauigkeit dieselben, hingegen nimmt Gruppe C sowohl an Ausbeute als auch an Reichweite ab.

Kurve III wurde nur im Absorptionsbereich der Gruppe B gemessen. Man erkennt deutlich, daß bei $R_{max} = 3{,}26$ cm Gruppe B nicht mehr angeregt ist. Sie verschwindet also innerhalb eines kleinen α-Reichweitenintervalls, wie es bei Resonanzgruppen der Fall ist.

Kurve IV der Fig. 5 ist mit einer α-Strahlreichweite von maximal 2,92 cm gemessen. Sie entspricht also in bezug auf die Primärenergie der Kurve I der Vorwärtsmessungen (Fig. 4). Wegen der geringen Teilchen-

zahlen konnte Gruppe D bei der rechtwinkligen Anordnung nicht mehr sicher nachgemessen werden. Die Ausbeute der Gruppe C in Fig. 5, IV muß also dieselbe sein, wie die von Gruppe C + D in Fig. 4, I, was, wie die Figuren zeigen, innerhalb der Meßgenauigkeit der Fall ist. Bei Gruppe C

Tabelle 4 (für Kurve I, Fig. 5).

Registrier-nummer	Sekundär-absorption	Zahl der beobachteten Teilchen	Gemessene H-Teilchen pro Stunde	Relative H-Teilchen pro Stunde	Ausbeute pro 10^7 α-Teilchen
183	35	157	5,3	12,8	68,4
185	75	92	5,3	12,8	68,4
186	79	131	4,2	10,4	57,2
187	115	145	4,3	10,7	57,7
188	135	159	4,1	10,2	55,0
189	153	76	2,2	5,4	29,1
190	183	112	2,4	6,1	32,9
192	208	209	2,5	6,4	34,5
193	230	89	2,4	6,1	32,9
194	89	148	3,8	9,7	52,3
195	143	86	3,9	10	53,9
196	169	100	2,4	6,2	33
197	249	72	—	—	—

Tabelle 5 (für Kurve II, Fig. 5).

206	35	101	4,5	12,5	67,3
207	59	178	4,2	12,2	67,3
208	153	98	2	5,5	29,8
209	75	149	4,5	12,4	67
211	115	129	3,5	9,9	53,4
212	208	74	2,3	5,5	29,2
213	135	114	3,4	9,4	53,4
214	99	103	3,5	9,9	53,6
215	230	100	—	—	—

Tabelle 6 (für Kurve III, Fig. 5).

217	115	80	2,5	5,3	28,6
224	89	112	2,7	5,1	27,3
225	200	164	2,5	5,6	29,9
227	80	90	2,2	5,3	28,3

Tabelle 7 (für Kurve IV, Fig. 5).

160	35	62	3,8	7,8	42,6
161	45	108	4,2	8,7	46,9
162	59	104	3,8	7,9	42,6
163	69	113	2	4,2	23,6
164	91	88	2	4,2	23,6
165	109	95	1,8	3,9	22,1
166	99	110	2,2	4,7	24,9
168	135	85	2,1	4,5	24,4
169	200	104	1,9	4,1	22,1
170	225	41	—	—	—
171	210	54	—	—	—

und D besteht Proportionalität zwischen α- und H-Strahlenergie, wenn man für die H-Strahlgeschwindigkeit die Geigersche Beziehung folgendermaßen ansetzt:

$$v_H = a \sqrt[3{,}5]{R},$$

wo v_H die Geschwindigkeit, a eine Konstante $= 1{,}08 \cdot 10^9$ und R die Reichweite der Protonen bedeuten. Diese Formel wurde bei den späteren Berechnungen der Energietönungen auch angewandt.

Die Realität der einzelnen Gruppen wird erhärtet durch den Verlauf des Ionisationsvermögens der H-Teilchen[1]). Man erkennt aus Fig. 6, daß am Ende jeder Reichweitengruppe ein deutlicher Anstieg des Ionisations vermögens erfolgt.

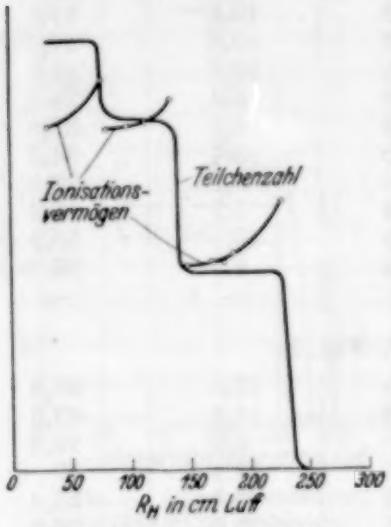


Fig. 6. Verlauf des Ionisationsvermögens.

Theoretische Deutung der Ergebnisse. Die in Fig. 4 und 5 wiedergegebenen Absorptionskurven lassen deutlich zwei bzw. vier gut ausgeprägte Reichweitengruppen erkennen. Auf Grund des Anregungsmechanismus dieser Gruppen läßt sich auf den Vorgang der Eindringung des α-Teilchens in den Na-Kern schließen. Wieweit Schlüsse auf den Eindringungsvorgang durch die Unvollkommenheit der Meßmethodik (dicke Substanzschichten, größere Öffnungswinkel der Primär- und Sekundärstrahlung) verschleiert werden können, ist allgemeiner von H. Pose[2]) diskutiert worden, doch zeigen die in der vorliegenden Arbeit gemessenen Gruppen so gut definierte Reichweiten, daß von einer störenden Verwaschung kaum die Rede sein kann.

In bezug auf den Verlauf ihrer Anregungskurven zeigen die Gruppen C und D ein sich ähnelndes Verhalten. In beiden Fällen nehmen Ausbeute und Reichweite mit sinkender Primärenergie ab. Es fragt sich nun, ob beim Zustandekommen dieser Gruppen das α-Teilchen in den Kern eingebaut wird oder nicht, denn in beiden Fällen ist eine Variation von Ausbeute und Reichweite im Sinne der Primärenergie zu erwarten. Theoretisch bedeutet das[3]), daß im Falle des Einbaus eines α-Teilchens bei dünnen

[1]) H. Pose, Phys. ZS. **30**, 780, 1929. — [2]) Vgl. Hand- und Jahrbuch d. chemischen Physik **6**, III, S. 152ff. — [3]) G. Gamow, Der Bau des Atomkerns und die Radioaktivität. Leipzig 1932.

Substanzschichten ein diskretes, wenn das α-Teilchen den Kern verläßt, ein kontinuierliches Protonenspektrum entsteht. In diesem Sinne wären beide Gruppen, C und D, als von einer Einfangung des α-Teilchens herrührend zu deuten.

Gruppe B zeigt deutlich das Verhalten einer Resonanzgruppe[1]). Mit sinkender α-Strahlreichweite bleiben Ausbeute und Reichweite zunächst konstant, um dann innerhalb eines kleinen Bereiches der Primärenergie zu verschwinden. Die Anregungsreichweite der Gruppe B liegt zwischen $R = 3{,}42$ und 3,27 cm.

Auch Gruppe A dürfte im Sinne einer Resonanzeindringung zu deuten sein. Die Anregungsenergie liegt hierbei sehr tief und konnte nicht mit Sicherheit ermittelt werden. Ein kontinuierliches Protonenspektrum, d. h. ein Kernumwandlungsprozeß, bei dem das α-Teilchen mit dem Proton den Kern wieder verläßt, war beim Natrium nicht zu beobachten. Die Gruppen C und D sind Produkte einer normalen Eindringung des α-Teilchens in den Atomkern, in den es in ein Energieniveau eingebaut worden ist. Somit verläuft also die Elementumwandlung bei allen Gruppen nach folgender Formel:

$$_{11}\mathrm{Na}^{23} + {}_{2}\mathrm{He}^{4} = {}_{12}\mathrm{Mg}^{26} + {}_{1}\mathrm{H}^{1}.$$

Die Energiewerte für die einzelnen Protonengruppen bei der Umwandlung des Elementes lassen sich aus Energie- und Impulssatz berechnen. Nach Pose[2]) kann man die Energietönung P folgendermaßen darstellen:

$$P = \frac{m_{\mathrm{H}}\, r^2}{2} \cdot \frac{M + m_{\mathrm{H}}}{M} + \frac{m_\alpha\, v_\alpha^2}{2}\left(\frac{m_\alpha}{M + m_{\mathrm{H}}} - 1\right),$$

wo r eine Abkürzung, die bei der Berechnung der Winkelabhängigkeit der Energie eine anschauliche Rolle spielt, ist:

$$r^2 = v_{\mathrm{H}}^2 - 2\, v_{\mathrm{H}}\, d \cos\Theta + d^2,$$

$$d = \frac{m_\alpha\, v_\alpha}{M + m_{\mathrm{H}}}.$$

Der Winkel Θ ist erläutert durch nebenstehende Skizze. Bei den vorliegenden Messungen kommen nur die Winkel $\Theta = 0$ und 90^0 in Betracht. m_α, v_α, m_{H}, v_{H} und M und V sind Massen und Geschwindigkeiten des α-Teilchens, des Protons und des Kernrestes.

---

[1]) H. Pose, ZS. f. Phys. **72**, 528, 1931; K. Diebner u. H. Pose, ebenda **75**, 753, 1932. — [2]) H. Pose, l. c.

Für die Energietönungen P ergibt sich:

$$P_A = -3{,}24 \cdot 10^{-6}\ \text{erg},$$
$$P_B = -1{,}27 \cdot 10^{-6}\ \text{erg},$$
$$P_C = -1{,}14 \cdot 10^{-6}\ \text{erg},$$
$$P_D = +3{,}9 \cdot 10^{-6}\ \text{erg}.$$

Diese Werte sind über alle gemessenen Kurven gemittelt.

Die Energietönungen der beiden Gruppen B und C sind innerhalb der Meßgenauigkeit gleich, d. h. das α-Teilchen fällt bei beiden Prozessen auf dasselbe Niveau. Die negativen Werte zeigen, daß hier die Ablösearbeit für das H-Teilchen größer ist als der Energiewert des Niveaus für das α-Teilchen.

Wenn die Energietönung der Gruppe D bekannt ist, kann man ihre Reichweite bei unabgebremsten α-Strahlen berechnen. Sie beträgt ungefähr 51,5 cm. Ihre Rückwärtsreichweite, d. h. $\Theta = 180^0$, würde 35 cm sein.

Setzt man in der oben angegebenen Formel $\Theta = 90^0$ und rechnet damit die Energietönung der Gruppe C (Fig. 5) aus, so erkennt man, daß diese innerhalb der Meßgenauigkeit mit der von Gruppe C nach vorwärts übereinstimmt, d. h. die theoretisch zu erwartende Winkelabhängigkeit der Reichweiten ist vorhanden.

Mit Hilfe der Energietönungen kann man den Massendefekt des untersuchten Elementes bestimmen, denn der höchste Wert der Energietönung liefert direkt die Differenz zwischen der Bindungsenergie des ursprünglichen und der des entstehenden Kerns, wenn man annimmt, daß bei der höchsten Energietönung das Teilchen auf das Grundniveau fällt. Beim Natrium besteht nun die Schwierigkeit, daß der Massendefekt weder von Natrium selbst noch von Magnesium massenspektrographisch gemessen ist, so daß man seinen absoluten Wert nicht berechnen kann. Aus dem Atomgewicht nach der Formel der Relativitätstheorie $\Delta M = \Delta E/c^2$ kann man ihn nicht ermitteln, da das Atomgewicht nur auf 3 Dezimalen genau bekannt ist, was für die Massendefektbestimmung nicht genügt. Man kann also aus den Atomtrümmermessungen beim Natrium nur die Differenz der Massendefekte von Na_{23} und Mg_{26} angeben. Sie beträgt $3{,}9 \cdot 10^{-6}$ erg.

Vergleich mit Messungen anderer Autoren. Die Meßergebnisse bei Atomtrümmermessungen an gleichen Elementen zeigen oft große Diskrepanzen, was nicht zuletzt an der Unzulänglichkeit der Apparaturen liegt. Ein Beispiel dafür ist die Arbeit von Chadwick, Constable und Pollard[1]). Die dort abgebildete Absorptionskurve mit Fluor, die keinerlei

[1]) J. Chadwick, J. E. R. Constable u. E. C. Pollard, l. c.

Struktur zeigt, soll der von Natrium sehr ähnlich sein. Man fand eine Reichweite der Protonen für Natrium von 44 cm bei Verwendung von Polonium-α-Strahlen, was mit den vorliegenden Messungen von 51,5 cm Reichweite nicht in Einklang zu bringen ist. Aus dieser Absorptionskurve könnte man auf ein kontinuierliches Protonenspektrum schließen. Die Verfasser geben aber selbst an, daß ihre Apparatur vielleicht die einzelnen vorhandenen Gruppen nicht auflösen konnte. Sie verwandten als Zertrümmerungsfolie einen dünnen Belag von NaOH. Es wurde schon bei der zweiten Versuchsreihe erwähnt, daß man beim Aufgießen des NaOH nicht die Gewähr für eine homogene Schichtdicke hat. Hierin kann also auch schon ein Grund für die Verwaschung liegen. Somit ist ein Vergleich der einzelnen in der vorliegenden Arbeit gemessenen Reichweitengruppen mit den Resultaten der Chadwickschen Arbeit nicht möglich. Der von den Verfassern ausgerechnete kleine Wert der Energietönung ($1{,}6 \cdot 10^{-6}$ erg) hat seinen Ursprung in der von ihnen bestimmten Reichweite der Protonen.

Gamow[1]) nimmt diesen Wert der Energietönung für die Vervollständigung seiner Massendefektkurve. Nach dem in der vorliegenden Arbeit berechneten Wert bekommt das Magnesium eine um $3{,}9 \cdot 10^{-6}$ erg tiefere Lage als Natrium.

Neuere Messungen über die Protonenemission beim Natrium sind nicht bekannt.

Zusammenfassung. Die Stern-Gerlachsche Molekularstrahlenmethode eignet sich gut, dünne Schichten eines Alkalimetalls auf eine Goldfolie aufzustäuben, so daß sie den Anforderungen der Atomtrümmermessungen genügen. Hier wurde von den Alkalimetallen Natrium gewählt, weil es unter denen, die sich leicht zerstäuben lassen, die größte Ausbeute an Atomtrümmern liefert, wie eine Probemessung zeigte. Es wurde nach dem Bestäuben noch eine Silberschicht über das Natrium gebracht, die die Berührung des Na mit der Luft verhindern sollte. Ihr Luftäquivalent wurde durch Wägung zu ~ 8 mm bestimmt.

Die Absorptionskurve nach vorwärts zerfällt deutlich in zwei Protonenreichweitengruppen, von denen die eine eine Reichweite von 21 cm und die andere eine von 47 cm hat. Eine zweite Versuchsreihe nach der rechtwinkligen Methode wurde mit einem Steinsalzkristall ausgeführt, um Aufschluß über die Protonen, die mit höherer α-Strahlenergie angeregt werden, zu erhalten. Hier zeigen sich deutlich drei Gruppen: Gruppe A hat eine Reich-

[1]) G. Gamow, Der Bau des Atomkerns und die Radioaktivität. Leipzig 1932.

weite von 8 cm, Gruppe B 14 cm und Gruppe C 23 cm. Letztere entspricht der ersten Gruppe nach vorwärts. Die Gruppe mit 47 cm (D) nach vorwärts konnte bei den rechtwinkligen Messungen wegen ihrer relativ kleinen Ausbeute nicht mehr aufgelöst werden.

Gruppe A und B konnten als Resonanzgruppen gedeutet werden, Gruppe C und D sind Ergebnisse der normalen Eindringung des α-Teilchens in das Kerngefüge, in dem es nach Ausschleuderung eines Protons eingebaut wird.

Nach der von Pose angegebenen Formel wurden die Energietönungen der einzelnen Protonengruppen berechnet. Hieraus konnte auf die Reichweite der Gruppe D bei unabgebremsten α-Strahlen geschlossen werden. Sie beträgt ungefähr 51,5 cm, nach rückwärts 35 cm. Die Differenz der Massendefekte von Na_{23} und Mg_{26} berechnet sich zu $3{,}9 \cdot 10^{-6}$ erg, was gleichbedeutend ist mit der Energietönung der Gruppe D.

Zusammenfassend kann also festgestellt werden, daß die Protonen, die aus Natrium mit Polonium-α-Strahlen ausgelöst werden, eine Maximalreichweite von 51,5 cm haben, und in vier Gruppen zerfallen, von denen zwei Resonanzcharakter haben.

Herrn Prof. Dr. G. Hoffmann und Herrn Privatdozent Dr. H. Pose bin ich für die Anregung zur vorliegenden Arbeit und für ihre stete Teilnahme an dem Verlauf der Experimente, Herrn Prof. Dr. A. Smekal für sein wohlwollendes Interesse zu großem Dank verpflichtet.

Das photographische Registrierpapier wurde aus den Mitteln der Helmholtzgesellschaft angeschafft, der an dieser Stelle dafür bestens gedankt sei.

Bemerkungen zur Diracschen Theorie des Positrons.

Von **W. Heisenberg** in Leipzig.

(Eingegangen am 21. Juni 1934.)

I. Anschauliche Theorie der Materiewellen: 1. Die inhomogene Differentialgleichung der Dichtematrix. 2. Die Erhaltungssätze. 3. Anwendungen (Polarisation des Vakuums). II. Quantentheorie der Wellenfelder: 1. Aufstellung der Grundgleichungen. 2. Anwendungen (die Selbstenergie der Lichtquanten).

Die Absicht der vorliegenden Arbeit[1]) ist, die Diracsche Theorie des Positrons[2]) in den Formalismus der Quantenelektrodynamik einzubauen. Dabei soll gefordert werden, daß die Symmetrie der Natur in positiver und negativer Ladung von vornherein in den Grundgleichungen der Theorie zum Ausdruck kommt, ferner, daß außer den durch die bekannten Schwierigkeiten der Quantenelektrodynamik bedingten Divergenzen keine neuen Unendlichkeiten im Formalismus auftreten, d. h. daß die Theorie eine Approximationsmethode liefert zur Behandlung des Problemkreises, der auch nach der bisherigen Quantenelektrodynamik behandelt werden konnte. Durch das letztgenannte Postulat unterscheidet sich der vorliegende Versuch von den Untersuchungen von Fock[3]), Oppenheimer und Furry[4]), Peierls[5]), denen er sonst ähnlich ist; er schließt sich hier vielmehr eng an eine Arbeit von Dirac[6]) an. Gegenüber der Diracschen Behandlung betont die Arbeit die Bedeutung der Erhaltungssätze für das Gesamtsystem Strahlung—Materie und die Notwendigkeit, die Grundgleichungen der Theorie in einer über das Hartreesche Approximationsverfahren hinausgehenden Weise zu formulieren.

I. Anschauliche Theorie der Materiewellen.

1. Die inhomogene Differentialgleichung der Dichtematrix. Die wichtigsten Resultate der oben zitierten Diracschen Arbeit seien zuerst kurz wiederholt: Ein quantenmechanisches System von vielen Elektronen, die das Paulische Prinzip erfüllen und sich ohne gegenseitige Wechselwirkung in einem vor-

---

[1]) Diese Arbeit ist aus Diskussionen entstanden, die ich teils schriftlich, teils mündlich mit den Herren Pauli, Dirac und Weisskopf geführt habe und für die ich ihnen herzlich danke. — [2]) Z. B.: P. A. M. Dirac, The principles of Quantum Mechanics, p. 255. Oxford 1930. — [3]) V. Fock, C. R. Leningrad (N. S.) 1933, S. 267–271 Nr 6. — [4]) W. H. Furry u. I. R. Oppenheimer, Phys. Rev. **45**, 245, 1934. — [5]) R. Peierls, im Erscheinen. — [6]) P. A. M. Dirac, Proc. Cambr. Phil. Soc. **30**, 150, 1934 (im folgenden stets als l. c. zitiert).

gegebenen Kraftfeld bewegen, kann charakterisiert werden durch eine „Dichtematrix":

$$(x'\,t'\,k' \mid R \mid x''\,t''\,k'') = \sum_n \psi_n^*(x'\,t'\,k')\,\psi_n(x''\,t''\,k''), \tag{1}$$

wobei $\psi_n(x'\,t'\,k')$ die normierten Eigenfunktionen der mit einem Elektron besetzten Zustände bedeuten, $x'\,t'\,k'$ bzw. $x''\,t''\,k''$ sind Orts-, Zeit- und Spinvariable. Aus der Dichtematrix können alle physikalisch wichtigen Eigenschaften des quantenmechanischen Systems wie Ladungsdichte, Stromdichte, Energiedichte usw. abgelesen werden. Allerdings gilt dies immer nur in der Näherung, in der von der Wechselwirkung der Elektronen abgesehen werden kann, d. h. in der die typisch quantentheoretischen unanschaulichen Züge des Geschehens nicht vorkommen; die Dichtematrix vermittelt also ein anschauliches, korrespondenzmäßiges Bild des wirklichen Vorgangs — ähnlich wie die klassisch-mechanischen Atommodelle dies tun; die Forderung, daß die ψ_n in (1) normiert sein sollen, die nach Dirac auch in der Form (für $t' = t''$)

$$R^2 = R \tag{2}$$

ausgedrückt wird, kann zu den Quantenbedingungen der früheren halbklassischen Theorie in Parallele gesetzt werden.

Die zeitliche Änderung der Dichtematrix wird durch die Diracsche Differentialgleichung bestimmt:

$$\mathcal{H}R = \left[i\hbar \frac{\partial}{c\,\partial t'} + \frac{e}{c} A_0(x') + \alpha_s \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial x_s'} - \frac{e}{c} A_s(x') \right) + \beta m c \right] R = 0. \tag{3}$$

Es werden von jetzt ab durchweg die folgenden Bezeichnungen verwendet:

Koordinaten:

$$c t' = x_0' = -x^{0\prime}, \quad x_i' = x^{i\prime}, \quad x_\lambda' - x_\lambda'' = x_\lambda, \quad \frac{x_\lambda' + x_\lambda''}{2} = \xi_\lambda.$$

Potentiale:

$$A_0 = -A^0, \quad A_i = A^i,$$

Feldstärken:

$$\frac{\partial A^\mu}{\partial \xi_\nu} - \frac{\partial A^\nu}{\partial \xi_\mu} = F^{\nu\mu}, \quad F^{0s} = -F_{0s}.$$

$$(F^{01}, F^{02}, F^{03}) = \mathfrak{E}, \quad (F^{23}, F^{31}, F^{12}) = \mathfrak{H}.$$

Spinmatrizen:

$$\alpha^0 = 1, \quad \alpha_0 = -1, \quad \alpha^i = \alpha_i. \tag{4}$$

Griechische Indizes laufen stets von 0 bis 3, lateinische von 1 bis 3. Das Herauf- oder Herunterziehen der Indizes soll nach den üblichen Formeln

der Relativitätstheorie erfolgen. Über doppelt auftretende Indizes soll stets summiert werden. Da sich die α^ν nicht einfach wie Vektoren transformieren, hat für diese Größen die gewählte Bezeichnungsweise nur den Wert einer zweckmäßigen Abkürzung. Gleichung (3) nimmt z. B. jetzt die Form an:

$$\left\{\alpha^\lambda\left[i\hbar\frac{\partial}{\partial x'_\lambda}-\frac{e}{c}A^\lambda(x')\right]+\beta mc\right\}R=0.$$

Wenn, wie die Diracsche Löchertheorie es fordert, alle Zustände negativer Energie bis auf endlich viele besetzt und auch nur endlich viele Zustände positiver Energie besetzt sind, so wird die Matrix R auf dem durch

$$x_\varrho x^\varrho = 0 \tag{5}$$

definierten Lichtkegel singulär. Man betrachtet dann nach Dirac zweckmäßig an Stelle der Matrix R die neue Matrix[1])

$$R_S = R - {}^1/_2\, R_F, \tag{6}$$

wobei R_F den Wert von R für den Zustand des Systems bezeichnet, bei dem jedes Elektronenniveau besetzt ist. R_F geht für $t' = t''$, wie man leicht nachweist, über in die Diracsche δ-Funktion der Variablen $x'k'$, $x''k''$. Die Matrix R_S hat bereits die Symmetrie in bezug auf das Vorzeichen der Ladung, die später im Formalismus wichtig wird: sie geht durch Addition von ${}^1/_2\, R_F$ über in die der „Löcher"theorie entsprechende Matrix R; durch Subtraktion von ${}^1/_2\, R_F$ geht sie in die negative Dichtematrix einer Verteilung über, bei der die Zustände positiver Energie besetzt und die negativer Energie frei sind; Vertauschung der Punkte $x't'k'$ und $x''t''k''$ in R_S und Vorzeichenwechsel von R_S sind einem Vorzeichenwechsel der Elektronenladung äquivalent. Die Singularität der Matrix R_S auf dem Lichtkegel ist von Dirac untersucht worden; man kann die Matrix in der Form

$$(x'k''\,|\,R_S\,|\,x''k'') = u\,\frac{\alpha^\varrho x_\varrho}{(x^\lambda x_\lambda)^2}-\frac{v}{x^\lambda x_\lambda}+w\log|x^\lambda x_\lambda| \tag{7}$$

darstellen, wobei

$$u = -\frac{i}{2\pi^2}\,e^{-\frac{ei}{c\hbar}\int\limits_{P'}^{P''}A^\lambda\,\mathrm{d}x_\lambda}. \tag{8}$$

(Das Integral ist auf der geraden Linie von P' nach P'' zu nehmen.)

[1]) Das Doppelte der Matrix R_S ist die von Dirac mit R_1 bezeichnete Matrix.

Die Größe w ist durch eine Differentialgleichung eindeutig festgelegt, v ist nur bis auf ein additives Glied der Form $x^\lambda x_\lambda \cdot g$ bestimmt. Von der Dichtematrix R schließt man gewöhnlich auf Ladungsdichte, Stromdichte usw., indem man z. B. für die Ladungsdichte den Ansatz

$$\varrho(x) = e \sum_k (xk|R|xk) \tag{9}$$

macht; entsprechend für die anderen physikalischen Größen. Dieser Schluß ist nun wegen der Singularität der Matrix R offenbar unrichtig. Z. B. wird, wenn kein äußeres Feld vorhanden ist, nur die Abweichung der Dichtematrix von der Matrix des Zustandes, bei dem alle Niveaus negativer Energie ausgefüllt sind, zur Ladungs- und Stromdichte beitragen. Man wird also nach Dirac von der Dichtematrix eine durch die äußeren Felder eindeutig bestimmte andere Dichtematrix abzuziehen haben, um die „wirkliche" Dichtematrix — wir nennen sie $(x'k'|r|x''k'')$ — zu bekommen, die für Ladungs- und Stromdichte, Energiedichte usw. entsprechend Gleichung (9) maßgebend ist. Wir setzen

$$r = R_S - S, \tag{10}$$

wobei S eine durch die Potentiale A^λ eindeutig bestimmte Funktion von $x'_\lambda k'$ und $x''_\lambda k''$ sein soll.

An Stelle der Differentialgleichung (3) tritt also jetzt die Gleichung

$$\mathcal{H} r = -\mathcal{H} S. \tag{11}$$

Die rechte Seite ist eine noch näher zu bestimmende Funktion des elektromagnetischen Feldes; die ursprünglich homogene Diracsche Gleichung (3) wird demnach ersetzt durch die inhomogene Gleichung (11). Eine solche Gleichung ist der naturgemäße Ausdruck der Tatsache, daß Materie entstehen und vergehen kann; die Art der Entstehung und Vernichtung wird durch die mathematische Form der Größe HS festgelegt. Wenn keine äußeren Felder vorhanden sind, so soll S gegeben sein durch den Wert von R_S für die Verteilung, bei der alle Zustände negativer Energie besetzt sind; denn wir nehmen an, daß im feldfreien Vakuum die Matrix r überall verschwindet. Die Menge von Materie, die im ganzen entsteht, wenn ein äußeres Feld eingeschaltet und wieder ausgeschaltet wird, kann ermittelt werden ohne nähere Bestimmung von S bei Anwesenheit äußerer Felder. Denn wenn R_S (und damit r) vor Einschalten irgendwelcher Felder bekannt war, so läßt sich aus Gleichung (3) der Wert von R_S nach dem Wiederausschalten des Feldes ermitteln. Nach dem Ausschalten des Feldes hat aber S wieder den ursprünglichen Wert, also kann auch r berechnet werden. Es können aber umgekehrt die Resultate über die Materieerzeugung beim

Ein- und Ausschalten von Feldern allgemeine Anhaltspunkte geben über die Form der rechten Seite von (11) bei Anwesenheit von Feldern. Z. B. zeigt eine einfache Störungsrechnung, daß die beim Ein- und Ausschalten erzeugte Gesamtmenge von Materie im allgemeinen bereits dann unendlich ist, wenn der zeitliche Differentialquotient der elektrischen oder magnetischen Feldstärke beim Ein- und Ausschaltvorgang irgendwann unstetig war, und erst recht dann, wenn Feldstärke oder Potentiale selbst unstetig waren; daraus kann man schließen, daß die rechte Seite von (11) neben den Potentialen und Feldstärken auch deren erste und zweite Ableitungen enthalten muß.

Die Bestimmung von S bei Anwesenheit äußerer Felder nimmt Dirac (l. c.) in der Weise vor, daß er ein bestimmtes mathematisches Verfahren beschreibt, welches nach der Reihe die singulären Teile der Matrix R_S liefert; die Summe dieser so gewonnenen singulären Teile identifiziert Dirac mit S. Das von Dirac gewählte mathematische Verfahren liefert aber im kräftefreien Fall nicht den oben definierten Wert von S, sondern einen, der sich von ihm um eine auf dem Lichtkegel reguläre Matrix unterscheidet. Obwohl demnach eine eindeutige Festlegung der Inhomogenität in (11) aus formalen Argumenten allein kaum möglich ist, wird man durch Berücksichtigung der Erhaltungssätze von Ladung, Energie und Impuls die Möglichkeiten für S so weit einschränken können, daß ein bestimmter Wert als einfachste Annahme ausgezeichnet werden kann. Den Wert von S, der bei Abwesenheit äußerer Kräfte und Potentiale gilt (vgl. oben) und der bei Dirac, l. c., Gleichung (20) bis (22) berechnet ist, bezeichnen wir als S_0. Wenn zwar keine Felder vorhanden sind, wohl aber Potentiale in Gleichung (3) vorkommen, deren Rotation verschwindet, so ist S_0 zu ersetzen durch

$$e^{-\frac{ei}{\hbar c}\int_{P'}^{P''} A^\lambda \,\mathrm{d}x_\lambda} \cdot S_0.$$

Die Größe S wird also als wichtigstes Glied, das die höchste Singularität auf dem Lichtkegel besitzt, diese Größe enthalten, wobei das Integral wieder auf der geraden Linie von P' nach P'' genommen werden soll. Wir setzen

$$S = e^{-\frac{ei}{\hbar c}\int_{P'}^{P''} A^\lambda \,\mathrm{d}x_\lambda} \cdot S_0 + S_1. \tag{12}$$

Entwickelt man S_1 für kleine x_λ, so muß es nach (7) in der Form

$$S_1 = \frac{a}{x_\lambda x^\lambda} + b \log \left| \frac{x_\lambda x^\lambda}{C} \right| \tag{13}$$

dargestellt werden können. Da letzten Endes die Dichtematrix nur für die Berechnung von Ladungs-, Strom- und Energiedichte wichtig ist, so genügt es (vgl. 2.), von der Entwicklung der Größe a nach x_λ nur die Glieder bis zur dritten Ordnung in x_λ einschließlich, von b die Glieder bis zur ersten Ordnung in x_λ zu kennen; ferner genügt aus dem gleichen Grunde die Berechnung der Glieder, die die α^λ nur linear enthalten. Ein mit Gleichung (7) und den Diracschen Resultaten über die Singularitäten der Dichtematrix verträglicher Ausdruck für a und b lautet (bis auf die höheren Glieder):

$$\left.\begin{aligned} a &= u\left\{\frac{e\,i}{24\,\hbar\,c}\,x_\varrho\,x^\sigma\,\alpha^\lambda\left(\frac{\partial F_{\lambda\sigma}}{\partial\,\xi_\varrho}-\delta_\lambda^\varrho\,\frac{\partial F_{\tau\sigma}}{\partial\,\xi_\tau}\right)-\frac{e^2}{48\,c^2\,\hbar^2}\,x_\varrho\,x_\sigma\,x^\tau\,\alpha^\varrho F^{\mu\sigma}F_{\mu\tau}\right\},\\ b &= u\left\{\frac{e\,i}{24\,\hbar\,c}\,\alpha^\lambda\,\frac{\partial F_{\tau\lambda}}{\partial\,\xi_\tau}+\frac{e^2}{24\,\hbar^2\,c^2}\,x_\lambda\,\alpha^\mu\left(F_{\tau\mu}F^{\tau\lambda}-\frac{1}{4}\,\delta_\mu^\lambda F_{\tau\sigma}F^{\tau\sigma}\right)\right\}.\end{aligned}\right\}\tag{14}$$

Die Feldstärken sind hier jeweils an der Stelle $\frac{x_l'+x_l''}{2}=\xi_l$ zu nehmen. Die Größe u ist durch Gleichung (8) gegeben.

Definiert man S durch die Gleichungen (12) bis (14), so kann die Differenz $R_S - S$ noch auf dem Lichtkegel singulär werden durch Glieder vom Typus $\frac{x_\lambda x_\mu x_\nu x_\pi}{x_\varrho x^\varrho}\cdot A^{\lambda\mu\nu\pi}$, oder $x_\lambda x_\mu A^{\lambda\mu}\log|x_\varrho x^\varrho|$, oder $\frac{(\alpha^\lambda\alpha^\mu-\alpha^\mu\alpha^\lambda)A_{\mu\lambda}}{x_\varrho x^\varrho}$. In all diesen Fällen kann man aber aus der Dichtematrix auf Strom- und Ladungsdichte, Energie- und Impulsdichte schließen, indem man den Grenzübergang $x_\lambda \to 0$ nicht auf dem Lichtkegel, sondern von raumartigen oder zeitartigen Richtungen her ausführt. Die eben genannten singulären Glieder tragen dann nichts bei (die in α_λ nicht linearen Glieder fallen schon vor dem Grenzübergang weg).

Die Matrizen R, R_S, S und S_0 sind sämtlich hermitisch, d. h. sie gehen bei Vertauschung von $x'k'$ mit $x''k''$ (also bei Vorzeichenumkehr von x) in den konjugierten Wert über.

Die Berechnung der Formeln (14) erfolgt am einfachsten nach dem von Dirac (l. c.) angegebenen Verfahren. Die mathematische Form der Ausdrücke (14) zeigt, daß die bei der Festsetzung der Größen a und C noch vorhandene Willkür, wenn man keine wesentlich komplizierteren Ausdrücke für (14) zulassen will, eigentlich nur darin besteht, daß zu a ein Ausdruck der Form $x_\varrho\,x^\varrho\,\alpha_\lambda\,\frac{\partial F_{\lambda\sigma}}{\partial\,\xi_\sigma}$ und ein anderer der Form $x_\varrho x^\varrho x_\lambda\,\alpha^\lambda F^{\tau\sigma}F_{\tau\sigma}$ addiert werden könnte, ohne Veränderung der Singularitäten der Matrix S; ferner ist C ganz willkürlich. Für die aus der Dichtematrix folgenden Ladungs- und Stromdichten geben die beiden Unbestimmt-

heiten (in a und C) in gleicher Weise zu einer additiven Ladungs- und Stromdichte Anlaß. Man kann daher das erste Glied in a in der in (14) angegebenen Weise willkürlich festlegen und alle Unbestimmtheit der Ladungsdichte auf die Größe C schieben. Das zweite Glied in a ist dann, wie in 2. gezeigt wird, durch die Erhaltungssätze so bestimmt, wie in Gleichung (14) angegeben. Die Willkür bei der Wahl der Konstanten C schließlich ist deshalb uninteressant, weil nach Dirac für die in (7) definierte Matrix w die Gleichung $\mathcal{H}w = 0$ gilt; d. h. in der rechten Seite von (11) fällt die Größe C (bis auf Glieder, die α^λ oder x_λ quadratisch enthalten) heraus. Dies ist jedoch nur dann richtig, wenn das elektromagnetische Feld mit allen Ableitungen stetig ist und die Matrix w nach x_λ und ξ_λ entwickelt werden kann. Macht man diese Annahme, so nimmt man den Nachteil in Kauf, daß man die Theorie nicht einfach an den Spezialfall des feldfreien Raumes (z. B. durch Störungsrechnung) anschließen kann. Läßt man unstetige Änderungen höherer Differentialquotienten der Felder oder andere Singularitäten zu, so gilt an den betreffenden singulären Stellen die Gleichung $\mathcal{H}w = 0$ nicht mehr, und die Festlegung der Größe C wird wichtig. In diesem Fall kann die zweckmäßige Wahl der Größe C durch folgende Überlegung gefunden werden: Man denke sich ein aus einer vorgegebenen äußeren Ladungsdichte entspringendes Feld adiabatisch vom Feld „Null" ausgehend eingeschaltet. Dann wird durch dieses Einschalten ein durch die Matrix r gegebenes Materiefeld entstehen; dieses Materiefeld wird, wie die Gleichungen (13) und (14) lehren, je nach der Wahl von C die äußere Ladungsdichte ganz oder teilweise kompensieren oder sie vergrößern; wir wollen nun C so wählen, daß die Gesamtladung des durch r gegebenen Materiefeldes bei dem betrachteten Prozeß verschwindet; wenn dies nicht der Fall wäre, so würde nämlich beim „Einschalten" der äußeren Ladungsdichte diese gar nicht getrennt werden können von der entstehenden Elektronenladungsdichte, d. h. man würde als „äußere" Ladungsdichte schon die Summen der beiden Dichten definiert haben. Auf die mathematische Behandlung dieser Frage werden wir in 3. zurückkommen. Dort werden wir auch die Berechnung der Größe C nachholen — die ja nach dem oben Gesagten eher mathematische als physikalische Bedeutung hat; hier sei nur ihr Wert angegeben:

$$C = 4\left(\frac{\hbar}{mc}\right)^2 e^{-2/3 - 2\gamma}, \tag{15}$$

wobei γ die Eulersche Konstante: $\gamma = 0{,}577..$ bezeichnet.

Damit ist die Bestimmung der Inhomogenität der Differentialgleichung (11) durchgeführt. Hinsichtlich der aus der Dichtematrix r folgenden Ströme

sind unsere Annahmen denen von Dirac (l. c.) äquivalent; dagegen liefert, wie mir Herr Dirac freundlicherweise mitteilte, die hier getroffene Festsetzung für die Matrix S eine andere Energie- und Impulsdichte als die Diracsche Festsetzung.

2. Die Erhaltungssätze. Aus der Dichtematrix r können in der üblichen Weise Ladungs- und Stromdichte, und nach einer Untersuchung von Tetrode[1]) Energie- und Impulstensor der Materiewellen durch die folgenden Gleichungen hergeleitet werden:

$$\left.\begin{aligned} s_\lambda(\xi) &= e \sum_{k'k''} \alpha^\lambda_{k'k''}(\xi k' \,|\, r \,|\, \xi k''); \\ U^\mu_\nu(\xi) &= \lim_{x \to 0} \left\{ ic\hbar \frac{\partial}{\partial x_\mu} - \frac{e}{2}\left[A^\mu\left(\xi + \frac{x}{2}\right) + A^\mu\left(\xi - \frac{x}{2}\right)\right]\right\} \\ &\qquad \sum_{k'k''} \alpha^\nu_{k'k''}\left(\xi + \frac{x}{2},\ k' \,|\, r \,|\, \xi - \frac{x}{2},\ k''\right). \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Um zu zeigen, daß für die so definierten Größen die Erhaltungssätze in der üblichen Form gelten, soll zunächst die folgende Gleichung bewiesen werden:

$$\left.\begin{aligned} &\sum_{k'k''} \alpha^\lambda_{k'k''}\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial \xi_\lambda} - \frac{e}{c} A^\lambda\left(\xi + \frac{x}{2}\right) + \frac{e}{c} A^\lambda\left(\xi - \frac{x}{2}\right)\right] \\ &\qquad \left(\xi + \frac{x}{2},\ k' \,|\, r \,|\, \xi - \frac{x}{2},\ k''\right) = 0 \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

bis auf Glieder, die in den x_λ mindestens quadratisch sind. Gleichung (17) ist äquivalent der Behauptung

$$\left.\begin{aligned} &\sum_{k'k''} \alpha^\lambda_{k'k''}\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial \xi_\lambda} - \frac{e}{c} A^\lambda\left(\xi + \frac{x}{2}\right) + \frac{e}{c} A^\lambda\left(\xi - \frac{x}{2}\right)\right] \\ &\qquad \left(\xi + \frac{x}{2},\ k' \,|\, S \,|\, \xi - \frac{x}{2},\ k''\right) = 0 \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

bis auf quadratische Glieder in x_λ; denn für die Matrix R_S gilt ja die Gleichung $\mathcal{H} R_S = 0$, also auch sicher Gleichung (17). Nun ist

$$\left.\begin{aligned} &\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial \xi_\lambda} - \frac{e}{c} A^\lambda\left(\xi + \frac{x}{2}\right) + \frac{e}{c} A^\lambda\left(\xi - \frac{x}{2}\right)\right] e^{-\frac{ei}{\hbar c}\int_{P'}^{P''} A^\lambda \,\mathrm{d}x_\lambda} \\ &\qquad = e^{-\frac{ei}{\hbar c}\int_{P'}^{P''} A^\lambda \,\mathrm{d}x_\lambda} \cdot \frac{e}{c} \int_{P'}^{P''} F^{\lambda\mu}\,\mathrm{d}x_\mu, \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

[1]) H. Tetrode, ZS. f. Phys. **49**, 858, 1928.

und $\frac{\partial}{\partial \xi_\lambda} S_0 = 0$. Beachtet man noch, daß S_0 in der Form

$$\alpha^\lambda x_\lambda f(x^\varrho x_\varrho) + \beta mc\, g(x^\varrho x_\varrho)$$

geschrieben werden kann, so folgt, daß Gleichung (18) jedenfalls für den ersten Anteil

$$e^{-\frac{ei}{\hbar c}\int_{P'}^{P''} A^\lambda \mathrm{d}x_\lambda} \cdot S_0$$

von S richtig ist. Es ist jetzt also Gleichung (18) noch für den Anteil S_1 zu zeigen. Ihre Gültigkeit für den Anteil $b \log \left| \frac{x_\varrho x^\varrho}{C} \right|$ von S_1 ist dabei wieder selbstverständlich, weil für die Matrix w nach Dirac $\mathcal{H} w = 0$ gilt (vgl. jedoch S. 215). Es bleibt also noch die Diskussion des Anteils $a/x_\lambda x^\lambda$. Die Durchrechnung zeigt, daß nach (14) die von der Differentiation nach ξ_λ herrührenden Glieder im ersten Teil von a wegen Gleichung (19) gerade die vom zweiten Teil aufheben. Damit ist die Gültigkeit von Gleichung (17) erwiesen.

Aus Gleichung (17) folgt, wenn man in ihr zum limes $x_\lambda \to 0$ übergeht, der Erhaltungssatz der Ladung:

$$\frac{\partial}{\partial \xi_\lambda} e \sum_{k' k''} \alpha^\lambda_{k' k''} (\xi k' | r | \xi k'') = \frac{\partial s_\lambda}{\partial \xi_\lambda} = 0. \tag{20}$$

Der Grenzübergang $x_\lambda \to 0$ ist nach den Bemerkungen zu Gleichung (14) nicht auf dem Lichtkegel, sondern entweder von einer raumartigen oder einer zeitartigen Richtung her auszuführen.

Für den Erhaltungssatz von Energie und Impuls findet man in derselben Weise:

$$\begin{aligned}\frac{\partial U^u_\nu(\xi)}{\partial \xi_\nu} = \lim_{x \to 0} \Big\{ & ic\hbar \frac{\partial}{\partial x_\mu} - \frac{e}{2}\Big[A^u\Big(\xi + \frac{x}{2}\Big) + A^u\Big(\xi - \frac{x}{2}\Big)\Big]\Big\} \\ & \sum_{k' k''} \alpha^\nu_{k' k''} \frac{\partial}{\partial \xi_\nu}\Big(\xi + \frac{x}{2},\ k' | r | \xi - \frac{x}{2},\ k'\Big) \\ & - \lim_{x \to 0} \frac{e}{2} \frac{\partial}{\partial \xi_\nu}\Big[A^u\Big(\xi + \frac{x}{2}\Big) + A^u\Big(\xi - \frac{x}{2}\Big)\Big] \\ & \cdot \sum_{k' k''} \alpha^\nu_{k' k''}\Big(\xi + \frac{x}{2},\ k' | r | \xi - \frac{x}{2},\ k''\Big),\end{aligned}$$

und nach (17)

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{\partial U_\nu^\mu(\xi)}{\partial \xi_\nu} = \lim_{x\to 0}\left\{ich\frac{\partial}{\partial x_\mu} - \frac{e}{2}\left[A^\mu\left(\xi+\frac{x}{2}\right)+A^\mu\left(\xi-\frac{x}{2}\right)\right]\right\}\\
&\left[-\frac{e}{ich}A^\nu\left(\xi+\frac{x}{2}\right)+\frac{e}{ich}A^\nu\left(\xi-\frac{x}{2}\right)\right]\sum_{k'k''}\alpha^\nu_{k'k''}\left(\xi+\frac{x}{2},k'|r|\xi-\frac{x}{2},k''\right)\\
&-\lim_{x\to 0}\frac{e}{2}\frac{\partial}{\partial\xi_\nu}\left[A^\mu\left(\xi+\frac{x}{2}\right)+A^\mu\left(\xi-\frac{x}{2}\right)\right]\\
&\qquad\qquad\sum_{k'k''}\alpha^\nu_{k'k''}\left(\xi+\frac{x}{2},\ k'|r|\xi-\frac{x}{2},\ k''\right)\\
&=-eF^{\nu\mu}(\xi)\sum_{k'k''}\alpha^\nu_{k'k''}(\xi k'|r|\xi k'') = -F^{\nu\mu}s_\nu.
\end{aligned}\right\}\quad(21)$$

Addiert man also zu U_ν^μ den Energie-Impulstensor des Maxwellschen Feldes:

$$V_\nu^\mu = \frac{1}{4\pi}\left(-F^{\tau\mu}F_{\tau\nu}+\frac{1}{4}\delta_\nu^\mu F^{\tau\sigma}F_{\tau\sigma}\right)\quad(22)$$

und legt die Maxwellschen Gleichungen in der Form:

$$\frac{\partial F_{\tau\nu}}{\partial\xi_\nu} = -4\pi s_\tau\quad(23)$$

zugrunde, so gilt für den Tensor

$$T_\nu^\mu = U_\nu^\mu + V_\nu^\mu\quad(24)$$

die Beziehung:

$$\frac{\partial T_\nu^\mu}{\partial\xi_\nu} = 0.\quad(25)$$

Nach Tetrode (l. c.) ist übrigens die Differenz $U_{\mu\nu}-U_{\nu\mu}$ ein Tensor, dessen Divergenz verschwindet. Man kann also den Energie-Impulstensor des Materiefeldes auch symmetrisieren, ohne die Gültigkeit von (25) zu stören.

Die bisherigen Resultate kann man in folgender Weise kurz zusammenfassen: Beschränkt man sich auf eine korrespondenzmäßig-anschauliche Theorie des Materiefeldes, so kann die bekannte Schwierigkeit des Auftretens negativer Energieniveaus in der Diracschen Theorie dadurch vermieden werden, daß man die homogene Diracsche Differentialgleichung (3) ersetzt durch eine inhomogene Gleichung, wobei die Inhomogenität für die „Paarerzeugung" maßgebend ist. Für das dieser Gleichung genügende Materiefeld gelten zusammen mit dem Maxwellschen Feld die üblichen Erhaltungssätze, gleichzeitig sind die Energien des Materiefeldes und die des Strahlungsfeldes einzeln stets positiv.

Die Invarianz der Theorie gegenüber einer Vorzeichenänderung der Elementarladung kann man am einfachsten in folgender Weise erkennen: Man ersetze in den Gleichungen (11) und (16) $+e$ durch $-e$ und außerdem $(x'k'|r|x''k'')$ durch $-(x''k''|\bar{r}|x'k')$. Für die Matrix $\bar{r}$ gelten dann wieder die ursprünglichen Gleichungen (11) und (16).

3. Anwendungen. Zwei einfache Beispiele sollen die Anwendung der in 1. und 2. geschilderten Methode illustrieren: Wir nehmen zunächst an, daß ein als kleine Störung betrachtetes skalares Potential A_0 langsam eingeschaltet und dann konstant gehalten werde und fragen nach der im ursprünglich leeren Raum entstehenden Materie; dabei soll die Ladungsdichte, die zum Potential A_0 Anlaß gibt, als „äußere Ladungsdichte" bezeichnet werden[1]).

Wir lösen zunächst die Diracsche Differentialgleichung für ein Elektron, dessen Zustand vor Einschalten des Feldes durch eine ebene Welle repräsentiert ist; seine Eigenfunktion heiße ψ_n, und es gelte vor Einschalten des Feldes

$$\psi_n(x') = u_n(x')\, e^{\frac{i}{\hbar} p_n^0 x_0'}. \tag{26}$$

Wir setzen

$$\psi_n(x') = \sum_m c_{nm}(x_0')\, u_m(x')\, e^{\frac{i}{\hbar} p_m^0 x_0'} \tag{27}$$

und aus

$$\left\{\alpha^\lambda\left[i\hbar\frac{\partial}{\partial x_\lambda'} - \frac{e}{c}A^\lambda(x')\right] + \beta m c\right\}\psi = 0$$

folgt in der üblichen Weise:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x_0'} c_{nm} = \frac{i}{\hbar} H_{nm}\, e^{\frac{i}{\hbar}(p_n^0 - p_m^0) x_0'}, \tag{28}$$

wobei

$$H_{nm} = \int u_m^*(x''')\frac{e}{c}\alpha^\lambda A^\lambda(x''')\, u_n(x''')\,\mathrm{d}x'''. \tag{29}$$

Hier bedeutet $\int \mathrm{d}x'''$ die Integration über die Ortsvariabeln und die Summation über die Spinindizes.

Aus (28) ergibt sich, wenn die H_{nm} zeitlich konstant geworden sind:

$$c_{nm} = H_{nm}\frac{e^{\frac{i}{\hbar}(p_n^0 - p_m^0)x_0} - \varepsilon_{nm}}{p_n^0 - p_m^0} + \delta_{nm}. \tag{30}$$

Die Konstanten ε_{nm} hängen dabei von der Art des zeitlichen Anstiegs der H_{nm} ab; wir wollen annehmen, daß der Anstieg so langsam und gleichmäßig

[1]) Dieses Problem ist im wesentlichen schon von Dirac in seinem Bericht für den Solvay-Kongreß 1933 behandelt worden.

erfolgt sei, daß die ε_{nm} in hinreichender Näherung verschwinden. Dann gilt also

$$c_{nm} = H_{nm} \frac{e^{\frac{i}{\hbar}(p_n^0 - p_m^0) x_0}}{p_n^0 - p_m^0} + \delta_{nm}$$

und

$$\psi_n(x') = \left[\sum_m u_m(x') \frac{H_{nm}}{p_n^0 - p_m^0} + u_n(x')\right] e^{\frac{i}{\hbar} p_n^0 x_0'} \tag{31}$$

Glieder von höherer als erster Ordnung in den H_{nm} werden im folgenden stets vernachlässigt. Für die Matrix R_S gilt nach ihrer Definition:

$$\left.\begin{aligned}(x'k' \,|\, R_S \,|\, x''k'') = \frac{1}{2}\Bigg[&\sum_{p_n^0 > 0}{}_n \psi_n^*(x'k')\, \psi_n(x''k'') \\ &- \sum_{p^0 < 0}{}_n \psi_n^*(x'k')\, \psi_n(x''k'')\Bigg].\end{aligned}\right\} \tag{32}$$

Die Summe über alle Zustände können wir nun einteilen in ein Integral über die Impulse und eine Summe über vier mögliche Zustände bei jedem Impuls. Der Operator

$$\frac{\alpha^l p^l + \beta m c}{|p^0|},$$

bei dem im Zähler über l nur von 1 bis 3 (wie stets bei lateinischen Indizes) summiert werden soll, hat die Eigenschaft, daß er $+1$ ergibt, wenn er auf irgendeinen Zustand positiver Energie angewandt wird, und -1 bei einem Zustand negativer Energie. Mit Hilfe dieses Operators lassen sich also die Summationen über die Spinzustände leicht ausführen und es bleiben nur die Integrale über die Impulse übrig; dabei soll im folgenden stets $t' = t''$, d. h. $x^{0\prime} = x^{0\prime\prime}$ gesetzt werden:

$$\begin{aligned}(x'k' \,|\, R_S \,|\, x''k'') = &-\frac{1}{2}\int \frac{\mathrm{d}\,\mathfrak{p}}{h^3} \frac{\alpha^l p^l + \beta m c}{|p^0|} e^{\frac{i}{\hbar} p^\varrho (x_\varrho'' - x_\varrho')} \\ &- \frac{1}{8}\int \mathrm{d}\,x''' \int \frac{\mathrm{d}\,\mathfrak{p}'}{h^3} \int \frac{\mathrm{d}\,\mathfrak{p}''}{h^3} e^{\frac{i}{\hbar}\left[x_l'''(p'^l - p^{l\prime\prime}) + p^{l\prime\prime} x_l'' - p^{l\prime} x_l'\right]} \\ &\Bigg\{\left(1 + \frac{\alpha^l p''^l + \beta m c}{|p^{0\prime\prime}|}\right) \frac{\frac{e}{c} A^0(x''')}{|p^{0\prime}| + |p^{0\prime\prime}|} \left(1 - \frac{\alpha^l p'^l + \beta m c}{|p^{0\prime}|}\right) \\ &+ \left(1 - \frac{\alpha^l p''^l + \beta m c}{|p^{0\prime\prime}|}\right) \frac{\frac{e}{c} A^0(x''')}{|p^{0\prime}| + |p^{0\prime\prime}|} \left(1 + \frac{\alpha^l p'^l + \beta m c}{|p^{0\prime}|}\right)\Bigg\} \\ &+ \text{konj.}\end{aligned} \tag{33}$$

Das erste Glied in (33) stellt die Matrix S_0 dar und wird bei der Bildung von r von R_S abgezogen. Die beiden nächsten Glieder gehen über in

$$-\frac{1}{4}\int \mathrm{d}\,x'''\int\frac{\mathrm{d}\,\mathfrak{p}'}{h^3}\int\frac{\mathrm{d}\,\mathfrak{p}''}{h^3}\,e^{\frac{i}{\hbar}\left[x_l'''(p'^l-p''^l)+p''^l x_l''-p'^l x_l'\right]}$$
$$\cdot\frac{e}{c}\,\frac{A^0(x''')}{|p^{0'}|+|p^{0''}|}\,\frac{|p^{0'}\,p^{0''}|-p_l' p_l''-m^2c^2}{|p^{0'}\,p^{0''}|}. \tag{34}$$

Zur Auswertung dieses Ausdrucks setzt man zweckmäßig:

$$\mathfrak{p}'=\mathfrak{k}+\frac{\mathfrak{g}}{2};\quad \mathfrak{p}''=\mathfrak{k}-\frac{\mathfrak{g}}{2};\quad \mathfrak{r}'-\mathfrak{r}''=\mathfrak{r};\quad \frac{\mathfrak{r}'+\mathfrak{r}''}{2}=\mathfrak{R}. \tag{35}$$

Er heißt dann:

$$-\frac{1}{4}\int \mathrm{d}x'''\int\frac{\mathrm{d}\,\mathfrak{g}}{h^3}\,\frac{e}{c}\,A^0(\mathfrak{r}''')\,e^{\frac{i}{\hbar}(\mathfrak{r}'''-\mathfrak{R})\mathfrak{g}}\int\frac{\mathrm{d}\,\mathfrak{k}}{h^3}\,e^{-\frac{i}{\hbar}\mathfrak{k}\mathfrak{r}}\,\frac{|p^{0'}p^{0''}|-\mathfrak{p}'\mathfrak{p}''-m^2c^2}{(|p^{0'}|+|p^{0''}|)|p^{0'}\,p^{0''}|}. \tag{36}$$

Der Bruch unter dem Integralzeichen wird am besten nach $\mathfrak{g}$ für $g\ll mc$ entwickelt, und erhält den Wert

$$\frac{1}{2k_0^3}\left[\frac{g^2}{2}-\frac{(\mathfrak{k}\mathfrak{g})^2}{2k_0^2}-\frac{3g^4}{16k_0^2}+\frac{5(\mathfrak{k}\mathfrak{g})^2g^2}{8k_0^4}-\frac{7(\mathfrak{k}\mathfrak{g})^4}{16k_0^6}+\cdots\right], \tag{37}$$

wobei $k_0^2=k^2+m^2c^2$ gesetzt ist. Eine längere Rechnung führt für (36) zu dem Resultat (für kleine Werte von $|\mathfrak{r}|=r$):

$$-\frac{\pi}{4}\int \mathrm{d}x'''\int\frac{\mathrm{d}\,\mathfrak{g}}{h^3}\,\frac{e}{c}\,A^0(\mathfrak{r}''')\,e^{\frac{i}{\hbar}(\mathfrak{r}'''-\mathfrak{R})\mathfrak{g}}$$
$$\cdot\frac{1}{h^3}\left[g^2\left(\frac{2}{9}-\frac{2}{3}\gamma-\frac{2}{3}\log\frac{mcr}{\hbar}\right)+\frac{1}{3}\frac{(\mathfrak{g}\mathfrak{r})^2}{r^2}-\frac{g^4}{15m^2c^2}\right]$$
$$=\frac{1}{16\pi h}\left[\frac{2}{3}\left(\frac{1}{3}-\gamma-\log\frac{mcr}{\hbar}\right)(\mathrm{grad}_{\mathfrak{R}})^2+\frac{1}{3r^2}(\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}_{\mathfrak{R}})^2\right.$$
$$\left.+\frac{1}{15}\left(\frac{\hbar}{mc}\right)^2(\mathrm{grad}_{\mathfrak{R}})^2(\mathrm{grad}_{\mathfrak{R}})^2\right]\frac{e}{c}\,A^0(\mathfrak{R}). \tag{38}$$

Die ersten beiden Glieder stellen — nachdem man sie verdoppelt hat, da zu (36) noch das komplex-konjugierte addiert werden muß — die Anteile

$$\frac{a}{x_\lambda x^\lambda}+b\log\left|\frac{x_\lambda x^\lambda}{C}\right|$$

von Gleichung (13) dar und sind daher wegzulassen, wenn man von R_S zur Matrix r übergeht. Formel (38) gibt auch nachträglich die Begründung dafür, daß die Konstante C in Gleichung (15) gleich $4\left(\frac{\hbar}{mc}\right)^2 e^{-2/3-2\gamma}$ gesetzt wurde. Wir erreichen dadurch, daß es unnötig wird, mit jedem

neuen Schritt der Störungsrechnung die das Feld erzeugende Gesamtladung zu korrigieren. Schließlich wird die Dichtematrix $(x'k'|r|x''k'')$ für $|\mathfrak{r}| = 0$

$$(\xi k'|r|\xi k'') = \frac{1}{120\pi h}\frac{e}{c}\left(\frac{h}{mc}\right)^2 \Delta\Delta A^0(\xi) \tag{39}$$

und die Ladungsdichte selbst [$\Delta A^0(\xi) = -4\pi\varrho_0$, wo ϱ_0 die äußere Ladungsdichte bezeichnet):

$$\varrho = -\frac{1}{15\pi}\frac{e^2}{\hbar c}\left(\frac{\hbar}{mc}\right)^2 \Delta\varrho_0. \tag{40}$$

wie schon von Dirac[1]) berechnet worden ist. Auch diese zusätzliche Dichte, deren Gesamtladung verschwindet, hat keine physikalische Bedeutung; denn sie ist von der „äußeren" Dichte nicht trennbar und wird daher automatisch mit zur „äußeren" Dichte gerechnet.

Zu einem physikalischen Problem wird die „Polarisation des Vakuums" erst bei zeitlich veränderlichen äußeren Dichten; man denke z. B. an eine Ladungsverteilung, die periodisch hin und her bewegt wird. Man kann in einem solchen Fall die äußere Ladungsdichte einteilen in ihren zeitlichen Mittelwert und in eine zweite Dichte, die periodisch um den Wert Null schwankt. Das Raumintegral des zweiten Teils verschwindet, wenn die äußere Ladungsdichte in einem endlichen Raumgebiet hin und her bewegt wird. Für den ersten Teil gelten die bisherigen Betrachtungen, für ihn spielt die „Polarisation des Vakuums" keine physikalische Rolle. Die Gesamtladung eines Teilchens kann also durch die Polarisation des Vakuums nie geändert werden. Um zu übersehen, was beim zweiten Teil geschieht, betrachten wir in Gleichung (26) bis (29) an Stelle des zeitlich konstanten skalaren Potentials A^0 ein Potential, das periodisch variiert, und setzen

$$A^0(x') = B^0(\mathfrak{r}')\, e^{\frac{i}{\hbar} f x_0'} + \text{konj.} \tag{41}$$

Die einzige Änderung, die an den Ausdrücken (34) bis (36) dann vorzunehmen ist, besteht darin, daß der Bruch

$$\frac{1}{(|p^{0'}| + |p^{0''}|)\,|p_0' p_0''|}$$

zu ersetzen ist durch

$$\frac{|p^{0'}| + |p^{0''}|}{[(|p^{0'}| + |p^{0''}|)^2 - f^2]\,|p^{0'} p^{0''}|}.$$

[1]) P. A. M. Dirac, Bericht für den Solvay-Kongreß 1933; der Diracsche Wert unterscheidet sich von dem obigen um einen Faktor 2, der, wie Herr Dirac mir freundlicherweise mitteilte, durch ein Versehen in seine Gleichungen gekommen ist.

Die neuen Formeln gehen aus den alten daher einfach dadurch hervor — wir nehmen $f \ll mc$ an —, daß der Ausdruck unter dem Integralzeichen in (36) mit $1 + f^2/4\,k_0^2$ multipliziert wird. Außerdem treten allerdings in der Dichtematrix noch Glieder mit α^l auf; wir wollen uns jedoch auf die Berechnung der Ladungsdichte beschränken, für die die Glieder mit α^l keine Rolle spielen. Berücksichtigt man nur die Glieder proportional g^2 in (37), so tritt neu zu (37) der Ausdruck

$$\frac{1}{2\,k_0^3}\left[\frac{g^2}{2} - \frac{(\mathfrak{k}\mathfrak{g})^2\mathfrak{l}}{2\,k_0^2}\right]\frac{f^2}{4\,k_0^2} \tag{42}$$

hinzu. Der betreffende Teil der Dichtematrix wird also

$$-\frac{\pi}{4\cdot 15}\int dx'''\int\frac{d\mathfrak{g}}{h^3}\frac{e}{c}\left[B^0(\mathfrak{r}''')\,e^{\frac{i}{\hbar}fx_0'''} + \text{konj.}\right]e^{\frac{i}{\hbar}(\mathfrak{r}'''-\mathfrak{R})\mathfrak{g}}\,\frac{f^2g^2}{h^3(mc)^2} \tag{43}$$

und daher die Zusatzdichte

$$\varrho = -\frac{1}{15\,\pi}\,\frac{e^2}{\hbar c}\,\frac{f^2}{(mc)^2}\cdot\varrho_0. \tag{44}$$

Hier ist mit ϱ_0 die periodisch schwankende Dichte bezeichnet, die zu dem Feld $B^0(x')\,e^{\frac{i}{\hbar}fx_0'}$ Anlaß gibt und deren Raumintegral verschwindet. Gleichung (44) lehrt, daß das mit einer schwingenden Ladung verknüpfte Dipolmoment durch die Polarisation des Vakuums verkleinert wird, und zwar um so mehr, je höher die Frequenz der Schwingung ist. Dieser Umstand dürfte, wie schon von Dirac hervorgehoben wurde, eine Abänderung der Streuformel von Klein und Nishina bedingen, die allerdings im Gebiet der Compton-Wellenlänge erst etwa ein Promille betragen wird.

Führt man eine analoge Rechnung durch, um etwa die von einer Lichtwelle induzierte Materiedichte zu berechnen, so ergibt sich als Resultat, daß das periodisch wechselnde Feld einer monochromatischen ebenen Lichtwelle weder Ladungs- noch Stromdichte erzeugt. Daß dieses Resultat auch in beliebiger Näherung richtig bleibt, kann man leicht einsehen: Es kann durch ein elektromagnetisches Feld im leeren Raum kein Vorzeichen der Ladung ausgezeichnet werden, also muß die induzierte Ladungsdichte verschwinden. Aus Invarianzgründen verschwindet dann auch die Stromdichte. Hieraus folgt freilich noch nicht das Verschwinden der Energiedichte, und in der Tat können zwei durcheinanderlaufende ebene Lichtwellen bereits zur Entstehung von Materie Anlaß geben. Für die Behandlung solcher Probleme (Paarerzeugung und Zerstrahlung) ist jedoch die anschauliche Theorie der Materiewellen nicht mehr zuständig und wir werden daher zur Quantentheorie der Wellen übergehen.

II. Quantentheorie der Wellenfelder.

1. Aufstellung der Grundgleichungen. In der Quantentheorie der Materiewellen entspricht der Diracschen Dichtematrix das Produkt der Wellenfunktion mit ihrer konjugierten; wir setzen also

$$R = \psi^* (x' k') \; \psi (x'' k''). \tag{45}$$

Für die Wellenfunktion gilt (für $x_0' = x_0''$) die Vertauschungsrelation

$$\psi^* (x' k') \; \psi (x'' k'') + \psi (x'' k'') \; \psi^* (x' k') = \delta (x' x'') \; \delta_{k' k''}. \tag{46}$$

Betrachtet man das Maxwellsche Feld als gegebenes c-Zahlfeld, so ist die Diracsche Dichtematrix einfach der Erwartungswert der durch (45) definierten Matrix. Wegen der Vertauschungsrelation (46) gilt in der Quantentheorie der Wellen:

$$R_S = {}^1/_2 [\psi^* (x' k') \; \psi (x'' k'') - \psi (x'' k'') \; \psi^* (x' k')]. \tag{47}$$

Die Gleichungen

$$\mathcal{H} R_S = 0 \tag{3a}$$

und $R_S = r + S$ bleiben ungeändert erhalten und nur in der Form der Inhomogenität $\mathcal{H} S$ in

$$\mathcal{H} r = - \mathcal{H} S \tag{11a}$$

könnte eine Änderung durch die Nichtvertauschbarkeit der Feldstärken mit den Potentialen notwendig werden. Nun treten in dem ersten Glied $e^{-\frac{e i}{\hbar c} \int_{P'}^{P''} A^\lambda \, \mathrm{d} x_\lambda} \cdot S_0$ keine nichtvertauschbaren Funktionen auf. In S_1 [vgl. (13) und (14)] kommen Glieder vor, die in den Feldstärken quadratisch sind und die eine Rolle spielen, wenn man Energie und Impulsdichte aus der Dichtematrix berechnet. Solange man sich auf die Berechnung von Ladungs- und Stromdichte beschränkt, treten diese Glieder nicht in Erscheinung. Da nun die Maxwellschen Gleichungen zusammen mit der inhomogenen Gleichung (11a) den physikalischen Ablauf völlig bestimmen, so kann die Übertragung des in I. geschilderten Formalismus in die Quantentheorie nach dem Verfahren erfolgen, das für die gewöhnliche Quantenelektrodynamik in einer Note des Verfassers[1]) im Anschluß an frühere Untersuchungen von Klein[2]) gegeben worden war. Dieses Verfahren geht von den Maxwellschen Gleichungen und der Wellengleichung aus, die als q-Zahlrelationen behandelt und nach den üblichen Methoden der anschaulichen Theorie integriert werden. Gewöhnlich wird bei der Integration der Grundgleichungen ein Störungsverfahren angewendet, bei dem man die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie als klein annimmt und nach

[1]) W. Heisenberg, Ann. d. Phys. **9**, 338, 1931. — [2]) O. Klein, ZS. f. Phys. **41**, 407, 1927.

Potenzen der Ladung entwickelt. Als ungestörtes System erscheinen dann die ebenen Lichtwellen im leeren Raum und die ebenen Elektronenwellen im feldfreien Raum. Ein solches Störungsverfahren ist auch in der vorliegenden Theorie ohne weiteres anwendbar. Es ist dazu nur nötig, auch die für die Inhomogenität der Wellengleichung maßgebende Matrix S nach Potenzen der Ladung zu entwickeln, und die einzelnen Glieder der Entwicklung im Störungsverfahren nach der Reihe in den verschiedenen Näherungen zu berücksichtigen. In der nullten Näherung wird man also, um von R_S auf r und damit auf Ladungs- und Stromdichte zu schließen, nur die Matrix S_0 von R_S zu subtrahieren haben. Stellt man die Wellenfunktion in der Form

$$\psi(xk) = \sum_n a_n u_n(xk) \tag{48}$$

dar, wobei dann die Gleichungen

$$a_n a_m^* + a_m^* a_n = \delta_{nm} \tag{49}$$

gelten, so wird (im folgenden soll stets $x_0' = x_0''$ gesetzt werden)

$$\begin{aligned} R_S &= \tfrac{1}{2}[\psi^*(x'k')\,\psi(x''k'') - \psi(x''k'')\,\psi^*(x'k')] \\ &= \sum_{n,m} \tfrac{1}{2}(a_n^* a_m - a_m a_n^*)\, u_n^*(x'k')\, u_m(x''k''). \end{aligned} \tag{50}$$

Daraus folgt für r, wenn man die Definition von S_0 berücksichtigt:

$$r = \sum_{n,m} \tfrac{1}{2}\left(a_n^* a_m - a_m a_n^* + \frac{p_n^0}{|p_n^0|}\cdot\delta_{nm}\right) u_n^*(x'k')\, u_m(x''k''). \tag{51}$$

Nach Jordan und Wigner[1]) stellt man die Operatoren a_n dar in der Form

$$a_n^* = N_n \Delta_n V_n; \quad a_n = V_n \Delta_n N_n, \tag{52}$$

wobei Δ_n die Zahl N_n in $1 - N_n$ verwandelt, und

$$V_n = \Pi_{t \leq n}(1 - 2N_t)$$

gesetzt ist. Für die Zustände negativer Energie kann man jetzt einführen[2]):

$$\left.\begin{aligned} a_n^* = a_n' &= V_n' \Delta_n' N_n' = V_n \Delta_n N_n', \\ a_n = a_n'^* &= N_n' \Delta_n' V_n' = N_n' \Delta_n V_n, \end{aligned}\right| \tag{53}$$

Es wird dann $N_n' = 1 - N_n$.

Für die Matrix r erhält man schließlich:

$$\begin{aligned} r &= \sum_{p_{0n}>0} a_n^* a_n u_n^*(x'k')\, u_n(x''k'') - \sum_{p_{0n}<0} a_n'^* a_n' u_n^*(x'k')\, u_n(x''k'') \\ &\quad + \sum_{n \neq m} a_n^* a_m u_n^*(x'k')\, u_m(x''k'') \\ &= \sum_{p_{0n}>0}{}^{n} N_n u_n^*(x'k')\, u_n(x''k'') - \sum_{p_{0n}<0}{}^{n} N_n' u_n^*(x'k')\, u_n(x''k'') \\ &\quad + \sum_{n \neq m} a_n^* a_m u_n^*(x'k')\, u_m(x''k''). \end{aligned} \tag{54}$$

[1]) P. Jordan u. E. Wigner, ZS. f. Phys. **47**, 631, 1928. — [2]) Vgl. z. B. W. Heisenberg, Ann. d. Phys. **10**, 888, 1931.

Diese Darstellung der Dichtematrix stimmt überein mit den Darstellungen, die von Pauli und Peierls[1]), Oppenheimer und Furry, Fock (l. c.) gewählt wurden. N_n bedeutet die Anzahl der Elektronen, N_n' die der Positronen, und die Symmetrie der Theorie im Vorzeichen der Ladung ist von vornherein gewahrt. Diese Darstellung ist aber nur in der nullten Näherung richtig. Geht man zur ersten Näherung über, so werden einerseits die Koeffizienten a_n als Funktionen der Zeit auch Glieder enthalten, die linear in den äußeren Feldstärken sind [vgl. z. B. l. c. Ann. d. Phys. 9, 341, Gleichung (9)], andererseits werden zur Bildung von r noch die in e linearen Glieder der Matrix S subtrahiert werden müssen, also die Glieder

$$-\frac{e\,i}{\hbar\,c}\int_{P'}^{P''} A^\lambda \,\mathrm{d}\,x_\lambda \cdot S_0 + \frac{e}{48\,\pi^3\,\hbar\,c}\left\{\frac{x_\varrho\,x^\sigma}{x_\tau\,x^\tau}\cdot\alpha^\lambda\left(\frac{\partial F_{\lambda\,\sigma}}{\partial\,\xi_\varrho}-\delta_\lambda^\varrho\frac{\partial F_{\mu\,\sigma}}{\partial\,\xi_\mu}\right)+\alpha^\lambda\frac{\partial F_{\tau\,\lambda}}{\partial\,\xi_\tau}\log\left|\frac{x_\varrho x^\varrho}{C}\right|\right\}\cdot \quad (55)$$

Diese Glieder, zusammen mit den in e linearen Gliedern in den Koeffizienten a_n geben dann einen Zusatz zur Matrix r, der zu einer endlichen Ladungs- und Stromdichte (erster Näherung) führt und der dazu dienen kann, die elektromagnetischen Felder in zweiter Näherung auszurechnen usw.

Statt dieses Verfahrens, das sich eng an die Integrationsmethoden der anschaulichen Theorie anschließt, kann man aber auch in der üblichen Weise eine Hamilton-Funktion bilden und dann die Störungstheorie in der zugehörigen Schrödinger-Gleichung durchführen. Zu diesem Zweck benutzen wir den Ausdruck für die Gesamtenergie, der aus Gleichung (16) folgt, gehen jedoch noch nicht zum limes $x^\lambda = 0$ über. Die Gesamtenergie nimmt dann die Form

$$\begin{aligned} E = \int \mathrm{d}\,\xi \Big\{ &-\left(c\,i\,\hbar\frac{\partial}{\partial\,x_l}-\frac{e}{2}\left[A^l\left(\xi+\frac{x}{2}\right)\right.\right. \\ &\left.\left.+A^l\left(\xi-\frac{x}{2}\right)\right]\right)\sum_{k'k''}\alpha^l_{k'\,k''}\sum_{n\,m}\tfrac{1}{2}\,(a_n^*\,a_m-a_m\,a_n^*)\,u_n^*\left(\xi+\frac{x}{2},k'\right)u_m\left(\xi-\frac{x}{2},k''\right) \\ &-\sum_{k'k''}\beta_{k'\,k''}\,m\,c^2\sum_{n\,m}\tfrac{1}{2}\,(a_n^*\,a_m-a_m\,a_n^*)\,u_n^*\left(\xi+\frac{x}{2},k'\right)u_m\left(\xi-\frac{x}{2},k''\right) \\ &-\sum_{k'}\left(c\,i\,\hbar\frac{\partial}{\partial\,x_0}-\frac{e}{2}\left[A^0\left(\xi+\frac{x}{2}\right)+A^0\left(\xi-\frac{x}{2}\right)\right]\right)\left(\xi+\frac{x}{2},k'\,|S|\,\xi-\frac{x}{2},k'\right) \\ &+\frac{1}{8\,\pi}\,(\mathfrak{E}^2+\mathfrak{H}^2)\Big\} \end{aligned} \quad (56)$$

[1]) Für die briefliche Mitteilung dieser Resultate möchte ich Herrn W. Pauli herzlich danken.

an. Entwickelt man die Hamilton-Funktion wieder nach Potenzen der Elementarladung, und streicht man außerdem in den Gliedern $\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{H}^2$ sowie in den entsprechenden Gliedern der Ausdrücke (14) die Nullpunktsenergie der Strahlung, so erhält man im limes $x \to 0$ für die Hamilton-Funktion nullter Ordnung:

$$H_0 = \sum_{E_n > 0} N_n E_n - \sum_{E_n < 0} N'_n E_n + \sum_{\mathfrak{g}\,\mathfrak{e}} M_{\mathfrak{g}\,\mathfrak{e}}\, h\, \nu_{\mathfrak{g}\,\mathfrak{e}}, \tag{57}$$

wobei $E_n = -\,c p_n^0$ gesetzt ist, und $M_{\mathfrak{g}\,\mathfrak{e}}$ die Anzahl der Lichtquanten im Zustand $\mathfrak{g}$ mit der Polarisation $\mathfrak{e}$ bedeutet. Ebenso ergibt sich für die Störungsenergie erster Ordnung im limes $x \to 0$ (A^0 wurde der Einfachheit halber $= 0$ gesetzt):

$$H_1 = \int \mathrm{d}\xi\, e\, A^l(\xi) \sum_{k'\,k''} \alpha^l_{k'\,k''} \Big[\sum_{E_n > 0} N_n\, u_n^*(\xi\, k')\, u_n(\xi\, k'')$$

$$- \sum_{E_n < 0} N'_n\, u_n^*(\xi\, k')\, u_n(\xi\, k'') + \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} (a_n^* a_m - a_m a_n^*)\, u_n^*(\xi\, k')\, u_m(\xi\, k'') \Big]. \tag{58}$$

In den Ausdrücken für H_0 und H_1 stimmt die vorliegende Theorie daher mit den Resultaten von Oppenheimer und Furry, Peierls, Fock überein. Wir erhalten jedoch noch Glieder höherer Ordnungen, die von der Matrix S herrühren. In diesen Gliedern kann auch der Übergang zum limes $x \to 0$ nicht sofort ausgeführt werden. Vielmehr müssen bei der Durchführung der Störungsrechnung bis zur zweiten Näherung zuerst die Glieder in H_2 kombiniert werden mit den von H_1 herrührenden Gliedern vom Typus $\dfrac{H_1^{n\,l}\, H_1^{l\,r}}{W_n - W_l}$, erst dann läßt sich der Grenzübergang $x \to 0$ ausführen und liefert ein bestimmtes Resultat für die Energie zweiter Ordnung.

In dieser Weise kann das Störungsverfahren im Prinzip fortgesetzt werden, wenn nicht eine unendliche Selbstenergie wie in der bisherigen Quantenelektrodynamik zur Divergenz des Verfahrens führt[1]). Die Störungsenergie H_2 hat die folgende Form:

$$H_2 = \int \mathrm{d}\xi \Big[i \frac{e^2}{\hbar c} \Big(\int A^\lambda\, \mathrm{d}x_\lambda \Big)^2 \frac{\partial}{\partial x_0} S_0 + \frac{1}{48\,\pi^2} \frac{e^2}{\hbar c} \frac{x_\lambda\, x^0}{x_\varrho\, x^\varrho} A^\lambda \Big[\frac{\partial F_{0\,\sigma}}{\partial \xi_0} - \frac{\partial F_{\tau\,\sigma}}{\partial \xi_\tau} \Big]$$

$$- \frac{1}{96\,\pi^2} \frac{e^2}{\hbar c} \frac{x_\sigma\, x^\tau}{x_\varrho\, x^\varrho} F^{\mu\,\sigma} F_{\mu\,\tau}$$

$$+ \frac{1}{48\,\pi^2} \frac{e^2}{\hbar c} \log \Big| \frac{x_\varrho\, x^\varrho}{C} \Big| \cdot \Big(F_{\tau\,0} F^{\tau\,0} - \frac{1}{2} F_{\tau\,\mu} F^{\tau\,\mu} \Big) \Big]. \tag{59}$$

[1]) Vgl. hierzu V. Weisskopf, ZS. f. Phys. **89**, 27, 1934; ferner auch den Versuch, die unendliche Selbstenergie des Elektrons zu vermeiden, von M. Born Proc. Roy. Soc. London (A) **143**, 410 1934; M. Born u. L. Infeld, ebenda **144**, 425, 1934.

H_2 gibt wegen der Integration über ξ nur zu Matrixelementen Anlaß, die dem Entstehen oder Verschwinden von Lichtquanten des gleichen Impulses entsprechen; für die gewöhnlichen Prozesse, bei denen Lichtquanten emittiert oder absorbiert oder gestreut werden, spielen diese Matrixelemente also in erster Näherung keine Rolle. In der Störungsenergie H_3, die die Form

$$H_3 = \int \mathrm{d}\,\xi \frac{e^3}{6\,c^2\,\hbar^2} (A^\lambda\,x_\lambda)^3 \frac{\partial S_0}{\partial x_0} \tag{60}$$

hat, werden drei Lichtquanten mit der Impulssumme Null kombiniert; H_4 endlich reduziert sich auf das Glied

$$H_4 = \int \mathrm{d}\,\xi \left[-ic\hbar \frac{1}{24} \left(-\frac{ie}{\hbar c} A^\lambda\,x_\lambda \right)^4 \frac{\partial S_0}{\partial x_0} \right]$$
$$= \frac{1}{48\pi^2} \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right)^2 \frac{1}{\hbar c} \int \mathrm{d}\,\xi \frac{(A^\lambda\,x_\lambda)^4}{(x_\varrho\,x^\varrho)^2}, \tag{61}$$

und gibt Anlaß zu Matrixelementen, die zur Streuung von Licht an Licht führen (Verschwinden und Entstehen je zweier Lichtquanten mit gleicher Impulssumme). Auf die Tatsache, daß die Diracsche Theorie des Positrons die Streuung von Licht an Licht zur Folge hat — auch dort, wo die Energie der Lichtquanten zur Paarerzeugung nicht hinreicht —, haben schon Halpern[1]) und Debye[2]) unabhängig hingewiesen. Die Matrixelemente in H_4 geben aber noch keinen Aufschluß über die Größe dieser Streuung, da sie vorher mit den von niedrigeren Näherungen herrührenden Beiträgen kombiniert werden müssen, um ein Maß für die Wahrscheinlichkeit eines Streuprozesses zu liefern. Höhere Störungsglieder als H_4 treten nicht auf; H_5, H_6 usw. verschwinden alle im limes $x = 0$.

2. *Anwendungen.* Für die meisten praktischen Anwendungen, z. B. Paarerzeugung, Zerstrahlung, Compton-Streuung usw. liefert die hier durchgeführte Theorie nichts Neues gegenüber den bisherigen Formulierungen der Diracschen Theorie. Denn in allen genannten Fällen kann man die Störungsrechnung mit der zweiten Näherung abbrechen, und die neuen Glieder in H_2 tragen wegen ihrer speziellen Form nichts zu den gesuchten Übergangswahrscheinlichkeiten bei. Anders ist es bei dem vorhin genannten Problem der Streuung von Licht an Licht und bei der von Delbrück[3]) diskutierten kohärenten Streuung von γ-Strahlen an festen

[1]) O. Halpern, Phys. Rev. **44**, 885, 1934. — [2]) Für die freundliche Mitteilung seiner Überlegungen möchte ich Herrn Debye herzlich danken. — [3]) M. Delbrück, Diskussion der experimentellen Ergebnisse von Frl. L. Meitner und ihren Mitarbeitern, ZS. f. Phys. **84**, 144, 1933.

Ladungszentren; die Durchrechnung dieser Probleme ist jedoch so kompliziert, daß sie hier nicht versucht werden soll.

Wir wollen daher die Anwendungen beschränken auf ein Beispiel, bei dem die Glieder H_2 in Gleichung (59) wichtig werden; es soll die mit einem Lichtquant verbundene Materiedichte und insbesondere die sich auf Grund dieser Materiedichte ergebende Selbstenergie des Lichtquants behandelt werden. Sieht man zunächst von den Gliedern H_2 ab und rechnet nach den bisher üblichen Methoden, so stellt sich der Vorgang folgendermaßen dar: Da in H_1 [Gleichung (58)] Matrixelemente auftreten, die der Verwandlung eines Lichtquants in ein Paar entsprechen, so erzeugt ein Lichtquant in seiner Umgebung ein Materiefeld — ähnlich, wie ein Elektron in seiner Umgebung ein Maxwellsches Feld erzeugt. Die Energie dieses Materiefeldes wird unendlich, in genauer Analogie zur unendlichen Selbstenergie der Elektronen. Ein Teil der singulären Glieder in der unendlichen Selbstenergie der Lichtquanten verschwindet nun, wenn man die Störungsglieder H_2 berücksichtigt. Denn diese sind gerade so eingerichtet, daß für eine klassische Lichtwelle keine unendliche Selbstenergie auftreten würde. Trotzdem zeigt die folgende Rechnung, daß ein durch die Anwendung der Quantentheorie bedingter unendlicher Teil der Selbstenergie übrig bleibt. Die Analogie zur Selbstenergie der Elektronen ist hier vollständig; denn auch eine kontinuierliche Ladungsverteilung würde nach der Maxwellschen Theorie nur zu einer endlichen Selbstenergie führen; erst die „Quantelung" der Ladungsverteilung führt zur unendlichen Selbstenergie. Stellt man die Quantelung des elektromagnetischen Feldes durch das Bild punktförmiger Lichtquanten dar, so ist das Unendlichwerden der Selbstenergie auch in der anschaulichen Theorie der Materiewellen einleuchtend, da die Inhomogenität in Gleichung (11) die Feldstärken und deren erste und zweite Ableitungen enthält, die in der Nähe des Lichtquants singulär werden.

Für die Berechnung der gesuchten Selbstenergie kann man ausgehen von einer bekannten Formel der Störungstheorie für die Energie zweiter Ordnung

$$W_2 = H_0 s_1^2 - s_1 H_0 s_1 + s_1 H_1 - H_1 s_1 + H_2. \tag{62}$$

Hierin bedeuten H_0, H_1, H_2 die verschiedenen Glieder der Hamilton-Funktion, s_1 ist das erste Glied der für die kanonische Transformation

$$W = sHs^{-1} \tag{63}$$

charakteristischen Matrix:

$$s = 1 + s_1 + \cdots. \tag{64}$$

Dem Sinn der im vorigen Abschnitt geschilderten Methode nach sind die Matrizen H in Gleichung (62) zunächst für endliche Abstände x_λ zu nehmen, erst am Schluß soll der Grenzübergang $x_\lambda \to 0$ vollzogen werden. Die Matrix s_1 ist aus dem Wert von H_1 im limes $x_\lambda = 0$ in der üblichen Weise zu berechnen:

$$s_1^{lm} = \frac{H_1^{lm}{}_{(x=0)}}{W_0^l - W_0^m}. \tag{65}$$

Das Element der Matrix H_1 $(x = 0)$, welches zur gleichzeitigen Entstehung eines Elektrons vom Impuls $\mathfrak{p}''$, eines Positrons vom Impuls $\mathfrak{p}'$ und zum Verschwinden eines Lichtquants vom Impuls $\mathfrak{g}$ (Polarisationsrichtung $\mathfrak{e}$) gehört, hat die Form:

$$\frac{e\hbar}{\sqrt{V}} \sqrt{\frac{c}{g}} \, (\mathfrak{p}', p_0 < 0 \,|\, \alpha\, \mathfrak{e} \,|\, \mathfrak{p}'', p_0'' > 0) \cdot M_{\mathfrak{g},\mathfrak{e}}^{\frac{1}{2}}, \tag{66}$$

wobei V das Volumen darstellt, das durch die periodischen Randbedingungen vorgegeben ist, und $M_{\mathfrak{g},\mathfrak{e}}$ die Anzahl der Lichtquanten im Zustand $\mathfrak{g}$, $\mathfrak{e}$ bedeutet. Ferner ist

$$(\mathfrak{p}', p_0' < 0 \,|\, \alpha\, \mathfrak{e} \,|\, \mathfrak{p}'', p_0'' > 0) = \int \mathrm{d}\tau \sum_{k'k''} u^*_{\mathfrak{p}', p_0' < 0} \, (\alpha^l \mathfrak{e}_l) \, u_{\mathfrak{p}'', p_0'' > 0} \tag{67}$$

gesetzt.

Geht man nun mit den aus (65) und (66) folgenden Ausdrücken für s_1 in Gleichung (62) ein — wobei man außer den Matrixelementen (66) auch noch die berücksichtigen muß, die dem Prozeß: gleichzeitige Entstehung von Elektron, Positron und Lichtquant entsprechen —, so erhält man von den Gliedern $s_1 H_1 - H_1 s_1$ Beiträge, die endlich bleiben, solange $x_\lambda x^\lambda$ nicht verschwindet, und die, wenn man sie mit den entsprechenden Gliedern in H_2 kombiniert, auch im limes $x_\lambda \to 0$ einen endlichen Beitrag zu W_2 liefern. Dies gilt jedoch nicht für die Anteile $(H_0 s_1 - s_1 H_0)\, s_1$. Zerlegt man H_0 in einen zu den Materiewellen und einen zu den Lichtwellen gehörigen Teil, so gibt zwar der erste auch einen für $x_\lambda x^\lambda \neq 0$ endlichen Beitrag, der mit H_2 kombiniert im limes $x_\lambda \to 0$ endlich viel zu W_2 beisteuert. Der zum elektromagnetischen Feld gehörige Teil hängt jedoch gar nicht von x_λ ab, er führt zu der Summe

$$\sum_{\mathfrak{p}' + \mathfrak{p}'' = \mathfrak{g}} |(\mathfrak{p}' \,|\, s_1 \,|\, \mathfrak{p}'')|^2 \, g\, c. \tag{68}$$

Diese Summe divergiert; man kann den Ausdruck (68) unmittelbar als die unendliche Selbstenergie der Lichtquanten bezeichnen; führt man die

Summation in (68) nur bis zu großen, aber endlichen Werten $|\mathfrak{p}'| = P$ aus und berücksichtigt nur den zu $M_{g,e}$ proportionalen Teil in (62), so erhält man einen Ausdruck der Form

$$g \cdot c \cdot M_{g,e} \cdot \frac{e^2}{\hbar c} \log \frac{P}{mc}. \tag{69}$$

In der Quantentheorie der Wellenfelder ist der Anwendungsbereich der Diracschen Formulierung der Positronentheorie also nicht wesentlich größer als der Anwendungsbereich der elementaren Formeln von Pauli, Peierls, Fock, Oppenheimer und Furry. Die Gleichungen (48) bis (61) zeigen jedoch, wie diese Formeln als erste Schritte eines konsequenten Näherungsverfahrens aufgefaßt werden können, das den Forderungen der relativistischen und der Eichinvarianz genügt; ferner liefert der hier beschriebene Formalismus endliche Erwartungswerte für Strom- und Energiedichte in erster Näherung auch dort, wo die elementaren Formeln zu unendlichen Werten führen. Daß schon in der zweiten Näherung der Quantentheorie der Wellenfelder Divergenzen auftreten würden, war nach den bisherigen Ergebnissen der Quantenelektrodynamik zu erwarten.

Der Umstand, daß erst die Anwendung der Quantentheorie zu Divergenzen führt, die in der anschaulichen Theorie der Wellenfelder nicht auftreten, legt die Vermutung nahe, daß zwar diese anschauliche Theorie schon im wesentlichen die richtige korrespondenzmäßige Beschreibung des Geschehens enthält, daß jedoch der Übergang zur Quantentheorie nicht in der primitiven Weise vorgenommen werden kann, wie es in den bisher vorliegenden Theorien versucht wird. In der Diracschen Theorie des Positrons ist ferner eine reinliche Scheidung der auftretenden Felder in Materiefelder und elektromagnetische Felder kaum mehr möglich; dies geht insbesondere daraus hervor, daß in der Quantentheorie der Wellen die Matrix R_S — nicht die Matrix r — einfach durch die Materiewellenfunktionen ψ dargestellt werden kann. Es dürfte also erst in einer einheitlichen Theorie von Materie- und Lichtfeldern, die der Sommerfeldschen Konstanten $e^2/\hbar c$ einen bestimmten Wert gibt, eine widerspruchsfreie Vereinigung der Forderungen der Quantentheorie mit denen der Korrespondenz zur anschaulichen Feldtheorie möglich sein.

Die Sondencharakteristiken der Entladungen in Gasen von hohen Drucken.

Von **K. Sommermeyer** in Greifswald.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Juni 1934.)

Im I. Teil der Arbeit wird von einer Berechnung der Abweichungen von der Boltzmann-Verteilung der Ladungsträger ausgegangen, welche bei Abweichungen vom statischen Gleichgewichtszustand entstehen. Mit ihrer Hilfe und unter Benutzung einer Reihe von Annahmen ergibt sich eine quantitative Darstellung der Sondencharakteristiken bei hohen Drucken. Da die Boltzmann-Formel genauer nur bei Entnahme kleiner Sondenströme gelten kann, erhält man mit steigenden Sondenströmen ansteigende Abweichungen von der durch die Langmuir- und Mott-Smithschen Theorie geforderten Geraden. Nimmt man die Sondencharakteristiken mit Sonden verschiedener Oberfläche auf, so erfordert die angenäherte Gültigkeit der Boltzmann-Formel bei kleinen Sondenströmen nicht nur die asymptotische Annäherung an die Langmuir- und Mott-Smithsche Gerade, sondern auch Proportionalität des Sondenstromes mit der Sondenoberfläche, und erst bei höheren Sondenströmen dürfen mit zunehmender Sondenoberfläche zunehmende Abweichungen von der Geraden auftreten. — Im II. Teil wird die Theorie durch Messungen an der positiven Neonsäule geprüft und in den wesentlichsten Punkten bestätigt. Die aus den experimentellen Charakteristiken ermittelten Elektronentemperaturen werden mit aus einer Energiebilanzbetrachtung folgenden theoretischen verglichen. Die experimentellen ergeben sich fast doppelt so groß wie die theoretischen.

Die von Langmuir und Mott-Smith entwickelte kinetische Theorie der Sondencharakteristiken setzt voraus, daß die Ladungsträger in der Raumladungsschicht nicht mit Gasatomen zusammenstoßen. Sie hat deshalb nur für tiefe Drucke Gültigkeit, und zwar haben Seeliger und Hirchert[1]) nach einer Berücksichtigung aller in Frage kommenden Umstände abgeschätzt, daß die Zusammenstöße der Ladungsträger nur bis zu einem Druck von etwa 1 mm Hg vernachlässigt werden können. Jenseits dieser Gültigkeitsgrenze der Theorie von Langmuir und Mott-Smith hat man vor allem aus der experimentellen Gestalt[2]) der Charakteristiken auf die für ihre Entstehung maßgeblichen Gesetzmäßigkeiten geschlossen. Da sie bei allen Drucken im wesentlichen die gleiche ist und insbesondere der Sondenstrom bei Annäherung an das Raumpotential häufig auch bei hohen Drucken exponentiell ansteigt, haben verschiedene Autoren wenigstens die formale

---

[1]) R. Seeliger u. R. Hirchert, Ann. d. Phys. (5) **11**, 817, 1931. — [2]) Literaturzusammenstellung bei R. Seeliger u. R. Hirchert l. c. Neuere Arbeiten bei hohen Drucken; M. Wehrli, Helv. Phys. Acta **3**, 180, 1930; M. Wehrli u. P. Bächtiger, ebenda **4**, 890, 1931; E. H. Bramhall, Phil. Mag. **13**, 682, 1932; J. Leland Myer, ZS. f. Phys. **87**, 1, 1933.

Gültigkeit der Langmuir- und Mott-Smithschen Theorie auch bei hohen Drucken angenommen und ihre Meßresultate dementsprechend ausgewertet.

Theorien, welche für hohe Drucke Gültigkeit besitzen, scheinen jedoch nicht zu existieren. Da es deshalb durchaus nicht bewiesen war, daß die Charakteristiken und insbesondere ein exponentiell verlaufender Anstieg des Sondenstromes bei hohen Drucken ebenso bedingt sind als bei tiefen, erschien auch eine eingehende Untersuchung der Verhältnisse bei hohen Drucken wünschenswert. Zu diesem Zweck werden wir im I. Teil unserer Ausführungen eine Diffusionstheorie entwickeln, welche zur Orientierung über den Verlauf der Sondencharakteristiken dienen soll. Ihr wesentlichstes Resultat besagt, daß mit der Sondenstromstärke, der Sondenoberfläche und dem Druck zunehmende Abweichungen von dem durch formale Anwendung der Langmuir- und Mott-Smithschen Theorie geforderten Verlauf auftreten müssen, deren Vernachlässigung leicht zu einer Bestimmung zu großer Elektronentemperaturen, zu kleiner Ladungsträgerkonzentrationen und entsprechend falscher Raumpotentiale Anlaß geben kann. Weiterhin wird ein experimentelles Verfahren zur Bestimmung dieser Abweichungen angegeben. In einem II. Teil werden wir einige in der Neonsäule bei hohem Druck vorgenommene Sondenmessungen mitteilen. Gemeinsam mit einer Energiebilanzbetrachtung erlauben diese die Prüfung der Theorie, und zwar wird sie im wesentlichen bestätigt.

I. Diffusionstheorie der Sondencharakteristiken.

Die Strömung der Ladungsträger in der Nähe einer Sonde, durch welche die Sondencharakteristiken gegeben sind, weist eine gewisse Analogie zu der Strömung irgendwelcher Substanzen geringer Reibung in der Umgebung von Hindernissen auf. Die Stromdichte ist dort nicht mehr gleichmäßig über den Querschnitt der Entladung verteilt, und mit steigenden negativen Potentialen werden die Stromlinien von der Sonde abgestoßen, wobei natürlich eine gewisse Kompensation der abstoßenden Kraft durch die zur Sonde hin bewegten positiven Ionen erfolgt. Für den Sondenstrom selbst maßgeblich ist das in unmittelbarer Umgebung der Sonde sich einstellende Konzentrations- und Potentialgefälle.

Da die Durchführung dieser Strömungstheorie jedoch auf erhebliche mathematische Schwierigkeiten stößt, ist es einfacher, von den Langmuir- und Mott-Smithschen Untersuchungen auszugehen. Ihr wichtigstes Ergebnis läßt sich dahin formulieren, daß bei tiefen Gasdrucken und in bremsenden Feldern die Konzentration der Elektronen, welche zur Sonde hin

gerichtete Geschwindigkeitskomponenten besitzen, der Boltzmann-Verteilung genügt, und daß sich experimentell geradlinige semilogarithmische Charakteristiken ergeben. Dabei ist als wesentlich zu beachten, daß die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen vor der Sonde eine „einseitige" ist. Denn im allgemeinen werden entsprechend der relativ geringen Elektronenreflexion an der Sondenoberfläche wesentlich weniger Elektronen von der Sonde weg gerichtete Geschwindigkeitskomponenten besitzen als zur Sonde hin gerichtete, und nur bei sehr kleinen Sondenströmen kann eine angenäherte Gleichberechtigung aller Richtungen herrschen, da für statische, d. h. stromlose Zustände die Boltzmann-Verteilung exakt, also auch für alle Richtungen gleichmäßig gelten muß.

Qualitativ kann man sofort übersehen, wie sich diese Verhältnisse verändern müssen, wenn wir zu höheren Drucken übergehen. Hier kann ein Elektronenstrom mit einseitigen Geschwindigkeitskomponenten wegen der Streuwirkung des Gases nicht existieren. Dies hat zur Folge, daß man bei hohen Drucken einerseits bei allen Sondenstromstärken bis nahe an die Sonde heran eine nach allen Richtungen gleichmäßige Streuung der Elektronen annehmen muß, und daß andererseits jedoch für alle diese Richtungen die Boltzmann-Verteilung gemäß den Voraussetzungen ihrer Herleitung genauer nur bei sehr kleinen Sondenströmen gelten kann. Also können auch die zur Sonde gelangenden Elektronen nur bei kleinen Sondenströmen genauer der Boltzmann-Verteilung genügen, und mit anwachsenden Sondenströmen müssen anwachsende Abweichungen von ihr und damit auch von dem der Langmuir- und Mott-Smithschen Theorie entsprechenden Verlauf auftreten.

Eine Theorie der Sondencharakteristiken bei hohen Drucken wird sich zweckmäßig zur Aufgabe setzen, diesen Zusammenhang zwischen der Sondenstromstärke und den Abweichungen von der Boltzmann-Verteilung quantitativ zu bestimmen. Ist die entsprechende verallgemeinerte Boltzmann-Verteilung $f(V)$ gefunden, so ergibt sich die Sondenelektronenstromdichte i^- bei der Annahme genügend hoher, die gleichmäßige Streuung der Elektronen auch dicht vor der Sonde gewährleistender Drucke[1]) zu

$$\frac{i^-}{e} = K\,\overline{N_S^-} = \overline{N_0^-} f(V_S) \quad K = \frac{\bar{v}}{4}, \tag{1}$$

$\overline{N_S^-}$ Elektronenkonzentration vor der Sonde gemittelt längs der Sondenoberfläche, $\overline{N_0^-}$ ein geeigneter Mittelwert der Elektronenkonzentration in

[1]) Genauer: die Potentialdifferenz zwischen Sonde und einer Schicht im Abstand von der Größenordnung einer freien Weglänge von der Sonde muß klein sein relativ zur Elektronentemperatur.

einer genügenden Entfernung von der Sonde, entsprechend $V_s = 0$, V_s Sondenpotential, bezogen auf das Raumpotential, $\bar{v}$ mittlere Elektronengeschwindigkeit; wobei also $f(V)$ für verschwindenden Sondenstrom in den Boltzmannschen Ausdruck $e^{-\frac{eV}{2V^-}}$ (V^- Elektronentemperatur in Volt) übergehen muß.

a) Die Verallgemeinerung der Boltzmann-Funktion. Wir stellen diesem Programm entsprechend folgende Frage: Welche Beziehung besteht zwischen Ladungsträgerkonzentration und Potential oder wie verhalten sich die Abweichungen von der Boltzmann-Verteilung, wenn unter den in Gasentladungen und speziell in der Umgebung der Sonde praktisch gegebenen Umständen Ströme fließen? Diese praktisch gegebenen und in den einleitenden Ausführungen bereits teilweise dargelegten Umstände können wir durch folgende Bedingungen erfassen bzw. präzisieren:

1. Die Entladung ist quasineutral. Nach dem Vorbild der Theorie von Schottky[1]) können wir daher angenähert setzen:

$$\left.\begin{aligned} N &= N^- = N^+ \\ \frac{\partial N}{\partial r} &= \frac{\partial N^-}{\partial r} = \frac{\partial N^+}{\partial r} \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

N^+ Konzentration der positiven Ionen, r Raumkoordinate.

2. Es herrscht in allen Raumpunkten eine Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung der Ladungsträger. In der Umgebung von Sonden sind, wie in vielen anderen Fällen, ihre Temperaturen vom Orte unabhängig anzunehmen. Wenn kein gerichteter Elektronenstrom fließt, gilt also für die entsprechenden Raumpunkte für die Elektronen die ihnen entsprechende Boltzmann-Verteilung mit V^- im Nenner des Exponenten der e-Funktion. Wegen der Quasineutralität gilt sie dann auch für die positiven Ionen, also

$$N = N_0 e^{-\frac{eV}{2V^-}}.$$

Wenn kein gerichteter positiver Ionenstrom fließt, ist dementsprechend

$$N = N_0 e^{+\frac{eV}{2V^+}},$$

V^+ Temperatur der positiven Ionen.

3. Infolge der mathematischen Schwierigkeiten, welche der Durchführung einer exakten Theorie entgegenstehen, sind wir zu einer Schematisierung der Verhältnisse in der Umgebung der Sonden gezwungen, welche

[1]) W. Schottky, Phys. ZS. **25**, 342, 635, 1924. Die nach Tonks und Langmuir (Phys. Rev. **34**, 876, 1929) in der Nähe von Oberflächen auftretenden Abweichungen von der Quasineutralität werden also vernachlässigt.

nur eine erste Näherung darstellen kann und deren Brauchbarkeit für eine quantitative Beschreibung der Sondencharakteristiken letztlich erst der Vergleich mit der Erfahrung erweisen kann. Und zwar handelt es sich um folgende Mittelwertbildung: Sämtliche Vorgänge sollen so behandelt werden, als ob sie nur vom Abstand von der Sondenoberfläche abhängig wären. Unter dieser Bedingung muß offenbar der Quotient der Dichten der zur Sonde gerichteten Ströme i^-/i^+ (i^+ Ionenstromdichte) in der gesamten Umgebung der Sonde für ein bestimmtes Sondenpotential mit guter Annäherung einen konstanten Wert besitzen, und wir wollen dementsprechend i^-/i^+ als vom Ort unabhängig voraussetzen. Eine weitere Annahme betrifft den Grenzwert, welchem die mittlere Ladungsträgerkonzentration mit wachsender Entfernung von der Sonde zustrebt. Wir setzen ihn unabhängig vom Sondenstrom gleich der Ladungsträgerkonzentration in der ungestörten Entladung.

Wir suchen also diejenige Beziehung zwischen Trägerkonzentration und Potential, welche gleichzeitig die unter 1. und 2. geforderten Bedingungen erfüllt und die unter 3. dargelegte Unabhängigkeit des Verhältnisses i^-/i^+ vom Ort liefert. Wir behaupten, daß die gesuchte Beziehung lautet:

$$N = N_0 e^{-\frac{3V}{2cV^-}}, \tag{3}$$

c unabhängig vom Ort. Der Beweis wird im folgenden dadurch erbracht, daß man durch Einsetzen von (3) bzw. der Ableitung von (3) in die Transportgleichung tatsächlich das Verhältnis i^-/i^+ unabhängig vom Ort erhält[1]). Die unter 1. geforderte Quasineutralität geht als Voraussetzung in den Ansatz mit ein, und die unter 2. geforderten Beziehungen werden automatisch ihre Erfüllung erfahren.

Führt man an Stelle des Diffusionskoeffizienten D nach der Townsendschen Beziehung die Beweglichkeit u ein,

$$D^\pm = \tfrac{2}{3} u^\pm V^\pm,$$

so ergibt sich als Transportgleichung für die Ladungsträger

$$i^\pm = -u^\pm \left(\frac{2}{3} V^\pm \frac{\partial N}{\partial r} \pm N \frac{\partial V}{\partial r} \right).$$

Den Zusammenhang zwischen $\partial V/\partial r$ und $\partial N/\partial r$ erhält man aus (3) zu

$$\frac{\partial V}{\partial r} = -\frac{2V^- c}{3N} \frac{\partial N}{\partial r}.$$

[1]) Außerdem kann man induktiv durch Ausprobieren aller anderen möglichen Abänderungen der Boltzmann-Formel zeigen, daß die angegebene allein zum Ziel führt.

Der Elektronenstrom ist also gegeben durch

$$i^- = -\frac{2}{3} u^- V^- (1 - c) \frac{\partial N}{\partial r}. \tag{4}$$

Der Ionenstrom hat die Gestalt

$$i^+ = -\frac{2}{3} u^+ (V^+ + c V^-) \frac{\partial N}{\partial r}. \tag{5}$$

Für den Quotienten i^-/i^+ erhält man somit[1])

$$\frac{i^-}{i^+} = \frac{V^- u^- (1 - c)}{u^+ (V^+ + c V^-)}. \tag{6}$$

Ist also aus irgendwelchen experimentellen oder theoretischen Untersuchungen die Unabhängigkeit des Quotienten i^-/i^+ vom Ort bekannt und ist das Problem ein eindimensionales (bzw. axialsymmetrisches), so besteht zwischen Ladungsträgerkonzentration und Potential die Beziehung (3), wobei die Größe c mit i^-/i^+ durch (6) verbunden ist. Wir haben (6) in Fig. 1 graphisch dargestellt.

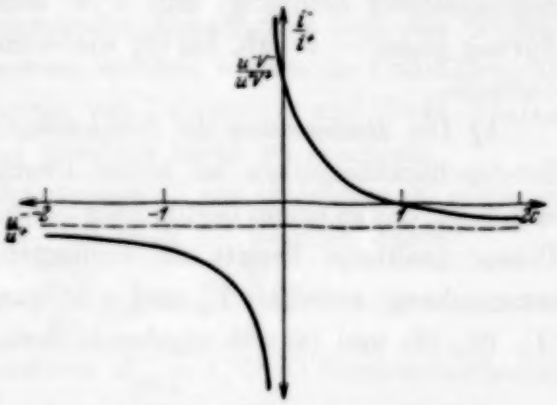


Fig. 1. Graphische Darstellung von (6).

Wir verifizieren zunächst die Ladungsträgerverteilung in der Achsenrichtung der positiven Säule. Hier ist $i^-/i^+ = -u^-/u^+$. Entsprechend den beiden im Raum möglichen Richtungen ergibt sich aus (6) der Wert $-u^-/u^+$ als Grenzwert für $c \to +\infty$ und $c \to -\infty$. Man erhält also $N = N_0 e^{-\frac{3V}{2cV^-}}$ für die gesamte Säule in der Achsenrichtung konstant, wie es der Wirklichkeit entspricht.

Überschreiten wir in der Fig. 1 von rechts kommend den Punkt $c = 1$, so wird i^-/i^+ positiv, i^- und i^+ sind dann also gleichgerichtet, und wir befinden uns offenbar in dem Gebiet, welches auch dem ansteigenden Teil der Sondencharakteristik entspricht. Und zwar gehören zu abnehmendem c abnehmende, die Elektronen verzögernde Felder. Denn i^-/i^+ nimmt mit

[1]) Für ambipolare Strömung $i^- = i^+$ erhält man hieraus in vollständiger Übereinstimmung mit dem von Schottky (l. c. S. 635, 14 u. 15) auf etwas anderem Weg abgeleiteten Resultat

$$c = \frac{u^- V^- - u^+ V^+}{(u^- + u^+) V^-}.$$

abnehmendem c rasch zu. Für $c = 0$ hat es den Wert des Quotienten der Diffusionskoeffizienten. Dies ist nur möglich, wenn sich der gesamte Raum auf dem gleichen Potential befindet, was darin zum Ausdruck kommt, daß $N = N_0 e^{-\frac{3V}{2cV^-}}$ nur für $V \to 0$ einen endlichen Wert besitzt. Gelangen wir schließlich über den Punkt $c = 0$ hinaus, so verschwindet nach einem kleinen Bereich, währenddessen positive Ionen noch gegen das nun entgegengesetzt gerichtete Feld andiffundieren können, der positive Ionenstrom bzw. i^-/i^+ wird $= \infty$. Für $i^+ = 0$ muß jedoch die exakte Boltzmann-Formel mit V^+ im Nenner des Exponenten der e-Funktion gelten. Dies ist auch erfüllt, da der Quotient i^-/i^+ für $c \to -V^+/V^-$ gegen ∞ strebt. Lassen wir schließlich c noch weiterhin abnehmen, so fließen Ionen in entgegengesetzter Richtung, und i^-/i^+ nimmt nach dem deshalb erfolgten Sprung gegen $-\infty$ ab, bis (6) wiederum der Zustand der positiven Säule darstellt.

b) Die Bestimmung der Sondencharakteristiken. Unsere Aufgabe, die Sondencharakteristiken bei hohen Drucken zu ermitteln, ist gelöst, wenn es gelingt, das zu einem bestimmten Sondenpotential gehörige c zu ermitteln. Dieser qualitativ bereits im vorhergehenden Abschnitt diskutierte Zusammenhang zwischen V_S und c ist quantitativ dargestellt durch die aus (1), (2), (3) und (4) sich ergebende Beziehung[1]) für die Sondenstromdichte

$$i^- = eK\overline{N}_0 e^{-\frac{3V_S}{2cV^-}} = -\frac{2}{3}(1-c)\,u^-V^-\frac{\overline{\partial N}}{\partial r}S, \qquad (7)$$

wobei wir also gemäß Annahme 3 auf S. 235 unter $\overline{N}_0$ die Ladungsträgerkonzentration in der ungestörten Entladung verstehen.

In dieser Gleichung ist noch $\frac{\overline{\partial N}}{\partial r}S$ unbekannt. Relativ sichere Angaben können wir über den Wert $\frac{\overline{\partial N}}{\partial r}S,0$ (Konzentrationsgradient vor der Sonde für $V_S = 0$) machen. Und zwar handelt es sich um die Bestimmung der Elektronenverarmung $\overline{N}_{S,0}/\overline{N}_S$, für welche nach den Ausführungen im vorigen Abschnitt und nach (7) gilt:

$$\frac{\overline{N}_{S,0}}{\overline{N}_0} = \underset{c\to 0}{e^{-\frac{3V_S}{2cV^-}}} = -\frac{2u^-V^-}{3ek\overline{N}_0}\frac{\overline{\partial N}}{\partial r}S,0.$$

[1]) Die durch (7) ausgesprochene Gleichsetzung des ungerichteten Stromes an der Oberfläche mit dem gerichteten wurde bereits in einem etwas anderen Zusammenhang von Langmuir (Phys. Rev. **34**, 876, 1929) vorgeschlagen.

Am sichersten verfahren wir hierbei, wenn wir auf eine vollständig theoretische Ermittlung verzichten und bei der Interpretation der experimentellen Charakteristiken jeweils den experimentellen Sondenstrom im Raumpotential zu Hilfe nehmen. Die Sondenstromdichte i_0^- liefert dann

$$\overline{N}_{S,0} = \frac{4\, i_0^-}{\bar{v}\, e},$$

und aus der Beweglichkeitsformel[1]) erhalten wir

$$\overline{N}_0 = \frac{i_E \bar{v}\, m}{e^2 \lambda E a}$$

(i_E Stromdichte, E Feldstärke der Entladung), so daß sich also ergibt

$$\frac{\overline{N}_{S,0}}{\overline{N}_0} = \frac{2\, a \lambda E\, i_0^-}{V^- i_E}. \tag{8}$$

Für V^- können wir hierin mit genügender Genauigkeit (vgl. die Schlußresultate der Arbeit) den Wert einsetzen, welchen wir aus der Charakteristik durch formale Anwendung der Theorie von Langmuir und Mott-Smith erhalten; alle übrigen Größen sind meistens leicht zu ermitteln.

Zu einer Elimination des Sondenstromes i_0^- aus Gleichung (8) gelangen wir durch folgende Abschätzung: i_0^- ist nach (7) gegeben durch

$$i_0^- = -\frac{2}{3} u^- V^- \overline{\frac{\partial N}{\partial r}}_{S,0} = \frac{e \bar{v} \overline{N}_{S,0}}{4}.$$

Ferner muß zwischen dem Sondenstrom $J_0^- = i_0^- O$ (O Sondenoberfläche) und der Größe $F = \int (\overline{N}_0 - \overline{N})\, dO$, genommen über einen Entladungsquerschnitt, welcher unmittelbar vor der Sonde in Richtung zur Anode senkrecht zum Gradienten liegt, da J_0^- gleich der Differenz des von der Kathode ausgehenden und an der Anode ankommenden Stromes sein muß und da das von der ungestörten Entladung herrührende elektrische Feld für $V_S = 0$ durch die Sonde nicht merklich beeinträchtigt werden kann, die Beziehung bestehen

$$J_0^- \approx F u^- E.$$

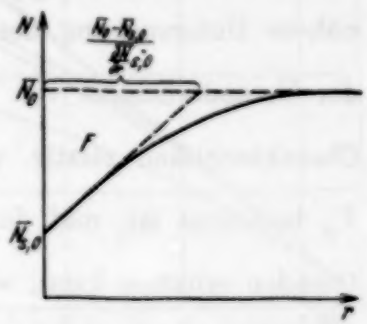


Fig. 2.

Für F können wir nach Fig. 2 in allererster Annäherung setzen

$$F \approx \frac{(\overline{N}_0 - \overline{N}_{S,0})^2}{2 \overline{\frac{\partial N}{\partial r}}_{S,0}} 2l,$$

l Ausdehnung der Sonde in dem bezeichneten Entladungsquerschnitt, für Drahtsonden ist l Sondenlänge.

[1]) Über den Faktor a vgl. die Ausführungen auf S. 243.

Aus diesen Gleichungen erhält man, wenn man u^- wiederum durch die Beweglichkeitsformel ausdrückt

$$\frac{\overline{N}_{S,0}}{\overline{N}_0} \approx \frac{1}{1+\frac{\sqrt{d}}{1{,}6\,a\,\lambda}\sqrt{\frac{V^-}{E}}}, \quad \text{für} \quad d=\frac{O}{l}, \tag{9}$$

Drahtsonden also Sondendurchmesser. Die Abschätzung läßt erkennen, daß die Verarmung der Sondenumgebung an Ladungsträgern für $V_S = 0$ im allgemeinen, d. h. wenn V^- und E noch von der gleichen Größenordnung sind, noch unbeträchtlich sein wird, solange die Dimensionen der Sonde klein sind gegen die mittlere freie Weglänge der Elektronen. Bei höheren Drucken beginnt dann $\overline{N}_{S,0}/\overline{N}_0$ von l abzuweichen, da wohl praktisch immer $\sqrt{\frac{V^-}{E}}$ langsamer abnehmen wird als λ, bzw. bei genaueren Rechnungen wird man wohl ähnliche Resultate erwarten müssen. Von besonderem Interesse ist die Abhängigkeit der Verarmung von der Sondendicke. Während bei tiefen Drucken Proportionalität des Sondenstromes mit der Sondenoberfläche herrscht, machen sich die in dieser Arbeit diskutierten Diffusionseffekte durch Abweichungen hiervon kenntlich. Natürlich ist die Aussage unserer Abschätzung, daß der Sondenstrom für $V_S = 0$ bei höheren Drucken nur mit $\sqrt{d}$ wächst, wegen der beträchtlichen eingegangenen Ungenauigkeiten ohne eine experimentelle Bestätigung keineswegs gesichert.

Nachdem wir uns durch (8) und (9) die Orientierung über $\frac{\partial \overline{N}}{\partial r} S, 0$ ermöglicht haben, ist zur Lösung von (7) noch eine Festsetzung über die Veränderlichkeit von $\frac{\partial \overline{N}}{\partial r} S$ mit dem Sondenpotential notwendig. Eine nähere Untersuchung der Abhängigkeit der Sondencharakteristiken von der Veränderlichkeit von $\frac{\partial \overline{N}}{\partial r} S$ mit V_S zeigt nun, daß der Verlauf der Charakteristiken relativ wenig durch die Abhängigkeit von $\frac{\partial \overline{N}}{\partial r} S$ von V_S bestimmt ist, und daß man speziell angenäherte semilogarithmische Geraden erhalten kann, wenn man $\frac{\partial \overline{N}}{\partial r} S = \text{const}$ setzt. Dies geht aus Fig. 3 hervor, in welcher wir für verschiedene $\overline{N}_{S,0}/\overline{N}_0$ und verschiedene Veränderlichkeiten von $\frac{\partial \overline{N}}{\partial r} S$ die graphische Lösung von (7) angegeben haben. Die Kurven 1 gelten jeweils für $\frac{\partial \overline{N}}{\partial r} S = \text{const}$ bei verschiedenen

$\overline{N}_{S,0}/\overline{N}_0$. Die Krümmung der Kurven wird erst bei ganz erheblichen Abweichungen der Werte $\overline{N}_{S,0}/\overline{N}_0$ von 1 etwa $< {}^1/_{10}$ beträchtlich. Für Kurve 2 wurde die Annahme $\frac{\overline{\partial N}}{\partial r} S = \frac{\text{const}}{1+c}$ zugrunde gelegt. Sie fällt noch praktisch mit 1 zusammen und zeigt somit an, daß erst eine sehr rasche Veränderlichkeit von $\frac{\overline{\partial N}}{\partial r} S$ mit c beträchtliche Krümmungen hervorruft. Da nun tatsächlich häufig auch bei hohen Drucken semilogarithmische Geraden erhalten werden, so scheint die Annahme der langsamen Veränderlichkeit von $\frac{\overline{\partial N}}{\partial r} S$ der Wirklichkeit zu entsprechen. Eine Kontrolle hierfür ergibt sich auch aus der Betrachtung des positiven Ionenstromes. Nach Gleichung (5) besagt die Annahme eines wenig veränderlichen $\frac{\overline{\partial N}}{\partial r} S$, daß i^+ in der Nähe des Raumpotentials rasch und dann proportional mit c, also mit steigendem Sondenpotential immer weniger zunimmt, bis es bei geringen Sondenelektronenströmen praktisch konstant wird. Diese Konsequenz unserer Annahme stimmt offenbar mit der Wirklichkeit überein.

Zusammenfassend stellen wir als Ergebnis der Theorie fest: Die den Elektronen entsprechende Boltzmann-Verteilung mit V^- im Nenner der Exponenten der e-Funktion gilt noch mit gewisser Annäherung, wenn der Elektronenstrom gegen elektrische Felder andiffundiert. Die Abweichungen von ihr werden in der Umgebung von Sonden erst beträchtlich, wenn das Sondenpotential sich dem Raumpotential annähert, und sind hier im wesentlichen durch den die Elektronenverarmung für $V_S = 0$ messenden Wert von $\overline{N}_{S,0}/\overline{N}_0$ bestimmt. Aus Fig. 3 ist zu entnehmen, daß sich für nicht allzu kleine $\overline{N}_{S,0}/\overline{N}_0$ noch immer angenäherte, geradlinige semilogarithmische Charakteristiken ergeben, deren Neigungen nur unbeträchtlich größer sind, als der Theorie von Langmuir und Mott-Smith

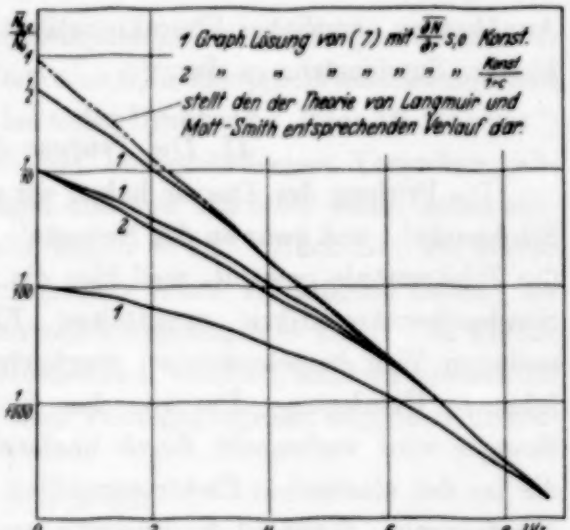


Fig. 3.

entspricht. Ist jedoch $\overline{N}_{s,0}/\overline{N}_0$ sehr klein, etwa $< {}^1/_{10}$, so weisen die semilogarithmischen Charakteristiken nach Maßgabe von Fig. 3 bei größeren Sondenströmen eine beträchtliche zur V-Achse konkave Krümmung auf, um bei kleinen Sondenströmen sich asymptotisch der Langmuir- und Mott-Smithschen Geraden anzunähern.

Über die Abhängigkeit der Sondencharakteristiken von der Größe der Sondenoberfläche ergibt sich folgendes: Die Gültigkeit des der Boltzmann-Formel äquivalenten statischen Gleichgewichtszustandes erfordert nicht nur die entsprechende Geradlinigkeit der semilogarithmischen Charakteristik, sondern sie verlangt auch die Unabhängigkeit der Konzentration der Ladungsträger von der Größe der sie umgebenden Oberflächen[1]) und somit Proportionalität des Sondenstromes mit der Sondenoberfläche. Wir müssen also bei kleinen Sondenströmen Unabhängigkeit der Sondenstromdichte von der Sondenoberfläche gleichzeitig mit der angenäherten Geradlinigkeit der semilogarithmischen Charakteristiken erwarten und erst bei größeren Sondenströmen kann sich der Einfluß der Sondenoberfläche nach Abschätzung (9) durch mit zunehmender Sondenoberfläche zunehmende Abweichungen von der Geradlinigkeit bemerkbar machen. Tragen wir also für verschiedene Sondendicken die experimentellen Sondenstromdichten in dem semilogarithmischen Diagramm in Abhängigkeit von der Sondenspannung auf, so müssen wir die Kurvenschar der Fig. 3 erhalten, und ihr wichtigstes Kennzeichen stellt in diesem Zusammenhang die asymptotische Annäherung sämtlicher Charakteristiken an eine gemeinsame Gerade bei kleinen Sondenströmen dar.

II. Die Prüfung der Theorie.

Die Prüfung der Theorie haben wir durch Messungen an der positiven Edelgassäule, und zwar an der Neonsäule vorgenommen. Wir haben hierfür die Edelgassäule gewählt, weil hier die Möglichkeit besteht, die aus den Sondencharakteristiken ermittelten Elektronentemperaturen mit auf anderem Weg berechneten zu vergleichen. Es handelt sich hierbei um folgende Überlegung: Die von den Elektronen an das Gas abgegebene Energie wird verbraucht durch unelastische Elektronenstöße und durch die bei den elastischen Elektronenstößen an das Gas stattfindende Impulsübertragung. Während die unelastischen Stöße erster Art zum Teil durch den inversen Vorgang der Stöße zweiter Art wieder kompensiert werden

[1]) Natürlich ist noch als einschränkende Bedingung die bereits auf S. 235 gemachte Annahme eingeschlossen, daß die Ladungsträgerkonzentration $\overline{N}_0$ für das Bezugspotential $V = 0$ unabhängig ist von der Größe der Oberfläche.

und deshalb die Berechnung des resultierenden stationären Zustandes sehr schwierig ist, kann bei den elastischen Stößen der Einfluß der inversen Vorgänge, das bedeutet der Gastemperatur, auf den Impulsaustausch zwischen den Elektronen und dem Gas vernachlässigt werden. Wie bereits früher ausgeführt[1]), erhält man daher für den relativen Energieverlust durch Impulsübertragung E_i, wenn man Gleichverteilung sämtlicher Richtungen entsprechend Zusammenstößen zwischen völlig elastischen Kugeln und damit die Gültigkeit der Beweglichkeitsformel $u^- = \frac{a e \lambda E}{m v}$ und des Ausdrucks für den mittleren Energieverlust pro elastischem Zusammenstoß $\frac{m^2}{M} v^2$ annimmt:

$$E_i = \frac{4{,}4}{a} \frac{m}{M \lambda^2} \left(\frac{V^-}{E}\right)^2.$$

Eine obere Grenze für die Elektronentemperatur ergibt sich hieraus, wenn man bedenkt, daß natürlich keinesfalls mehr als die gesamte Entladungsenergie durch die Impulsübertragung verbraucht werden kann. Indem man die linke Seite der Gleichung $= 1$ setzt, erhält man die seit langem bekannte Formel für die Endgeschwindigkeit der Elektronen, und es muß also gelten

$$V^- < 0{,}48 \sqrt{a} \frac{\lambda E}{\sqrt{\frac{m}{M}}}. \tag{10}$$

Die Größe des Faktors a der Beweglichkeitsformel ist nicht genau bekannt. Der von Langevin berechnete Wert $a = 0{,}75$ entspricht anscheinend den Bedingungen in der Hg-Entladung bei tiefen Drucken[2]). Nach Didlaukis[3]) genügt man den Verhältnissen bei den Townsendschen Versuchen, abgesehen von einer meist geringfügigen und von uns noch weiter unten einzuführenden Korrektur, am besten mit $a = 1{,}1$. Nach Lenard[4]) und Didlaukis[5]) muß man aber noch größere Werte für möglich halten; sie berechnen unter Annahme der Maxwell-Verteilung $a = 1{,}27$. Um Fehler zu vermeiden, nehmen wir für a keinen festen Wert an, sondern werden die Berechnungen mit den beiden aus dem Vorangegangenen folgenden Grenzwerten der Ungleichung

$$1{,}27 > a > 0{,}75$$

durchführen.

---

[1]) K. Sommermeyer, Ann. d. Phys. **13**, 315, 1932. — [2]) Th. Killian, Phys. Rev. **35**, 1238, 1930. — [3]) M. Didlaukis, ZS. f. Phys. **77**, 352, 1932. Ähnliche Untersuchungen R. Kollath, Ann. d. Phys. **15**, 485, 1932. — [4]) P. Lenard, Ann. d. Phys. **60**, 329, 1920. — [5]) M. Didlaukis, l. c.

Ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Streurichtungen ungleichförmig, so ergeben sich einige Korrekturen. Unter der Annahme, daß die Elektronen monochromatisch sind, ist nach Didlaukis[1]) an Stelle von a zu setzen $a/1 - P$ mit

$$P = \int_0^{\pi} \cos\vartheta\, w(\vartheta)\, \mathrm{d}\,\vartheta,$$

$w(\vartheta)$ Wahrscheinlichkeit einer Streuung unter dem Winkel ϑ. Für den Stoßverlust pro elastischem Zusammenstoß ergibt die elementare Theorie an Stelle von $\frac{m^2}{M} v^2$

$$f \frac{m^2}{M} v^2 \quad \text{mit} \quad f = \int_0^{\pi} (1 + \cos\vartheta)\, w(\vartheta)\, \mathrm{d}\,\vartheta.$$

Da sich die Geringfügigkeit der Korrekturen herausstellen wird, können wir ihren Einfluß unter Vernachlässigung der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen abschätzen, indem wir an Stelle von (10)

$$V^- < 0{,}48 \sqrt{\frac{a}{1-P}} \frac{\lambda E}{\sqrt{b \frac{m}{M}}} \tag{11}$$

setzen und für $w(\vartheta)$ die der mittleren Elektronengeschwindigkeit entsprechenden Werte benutzen.

Besonders günstig liegen die Verhältnisse für die Benutzung (10) bzw. (11) zur Prüfung der experimentellen Elektronentemperaturen in der positiven Edelgassäule, weil hier mit steigenden Drucken die Impulsverluste relativ zu den übrigen immer stärker hervortreten und für Drucke größer als 15 mm Hg wahrscheinlich völlig überwiegen[2]). Wir müssen also erwarten, daß bei höheren Drucken die wirklichen Elektronentemperaturen nicht weit unter der durch (10) bzw. (11) angegebenen Grenze liegen und bereits früher haben wir diese Koinzidenz zwischen der experimentellen und der sich aus (10) bzw. (11) ergebenden theoretischen Elektronentemperatur wahrscheinlich gemacht.

Die Sondencharakteristiken haben wir im Neon bis zu 75 mm Hg Druck aufgenommen. Gewählt wurde dabei, um im ganzen Druckbereich außerhalb des Existenzbereichs der laufenden Schichten zu bleiben, die Entladungsstromstärke von 0,8 Amp. Der Rohrdurchmesser betrug 5 cm.

---

[1]) M. Didlaukis, l. c., vgl. hierzu auch R. Kollath, l. c. — [2]) K. Sommermeyer, l. c. Eine weitere Arbeit steht kurz vor dem Abschluß.

Zur Messung dienten Drahtsonden vom Durchmesser 0,2, 0,8 und 3 mm mit der einheitlichen Länge von 18 mm.

Die Charakteristiken der in verschiedenen Abständen von den Elektroden befindlichen Sonden müssen zur Untersuchung der Abhängigkeit der Sondenstromstärke von der Sondendicke auf das jeweilige Raumpotential als Nullniveau bezogen werden bis auf ein additives Glied, das für jede Sonde das gleiche sein muß. Da die hierfür notwendige sehr genaue Bestimmung des Raumpotentials, wie wir sogleich sehen werden, Schwierigkeiten bereitet, sind wir so vorgegangen, daß wir mit einem Paar völlig gleicher in größerer Entfernung voneinander befindlicher Sonden den Gradienten durch eine statische Messung gewonnen und daraus die benötigten Bezugspotentiale ermittelt haben. Weiterhin erwies es sich als notwendig, die durch die Stromentnahme der Sonde verursachte Verschiebung des Raumpotentials der Sondenumgebung zu berücksichtigen. Die entsprechenden Korrekturen[1]) wurden durch statische den Sondenstrommessungen parallelgehende Messungen der Spannung zwischen dem Bezugspotential (meist wurde hierfür das Anodenpotential gewählt) und einer Sonde gewonnen, welche sich jenseits der zur Aufnahme der Charakteristik dienenden befand.

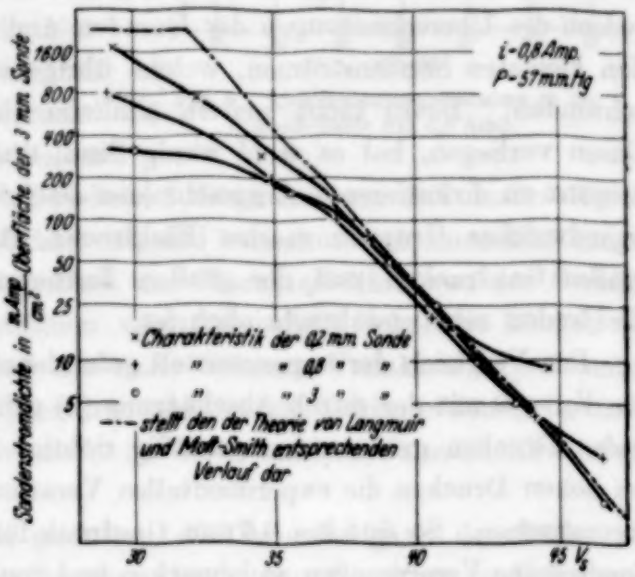


Fig. 4

Ein typisches Beispiel unserer Meßergebnisse zeigt Fig. 4. Um sofort den Vergleich mit der aus unserer Theorie folgenden Fig. 3 zu ermöglichen, haben wir die mit den verschiedenen Sonden erhaltenen Sondenstromdichten übereinander als Funktion der gleichen zum Raumpotential relativen Potentiale aufgetragen. Die Lage der in der Fig. 4 oben befindlichen zur V-Achse parallelen, die Ladungsträgerkonzentration der ungestörten Entladung repräsentierenden Geraden wurde nach (8) berechnet. Der Vergleich von Fig. 4 mit Fig. 3 lehrt, daß im wesentlichen die Voraussagen

[1]) Näheres siehe M. Wehrli, Helv. Phys. Acta 3, 180, 1930.

der Theorie erfüllt zu sein scheinen. Als wichtigstes Resultat stellen wir fest, daß sämtliche Charakteristiken tatsächlich bei kleinen Stromstärken an eine gemeinsame Einhüllende heranlaufen und daß die hierdurch angezeigte Unabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration von der Sondendicke die Annahme eines statischen Charakters der Ladungsträgerverteilung für die entsprechenden Abschnitte der Charakteristiken rechtfertigt, und zwar einschließlich der auf S. 235 unter 3. erläuterten Unabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration des Bezugspotentials $V = 0$ von der Sondenstromstärke. Da die Einhüllende hinreichend genau eine Gerade darstellt, ist der Nachweis der Gültigkeit der Boltzmann-Verteilung erbracht. Ferner stimmt auch die Größe der Abweichungen von der Geraden und ihre Zunahme mit der Annäherung des Sondenpotentials an das Raumpotential durchaus mit den Angaben von Fig. 3 überein. Unverständlich sind jedoch die Überschreitungen der Geraden und das Abbiegen von ihr bei den kleinsten Sondenströmen, welche übrigens bei tieferen Drucken verschwinden. Bevor nicht weitere ähnliche Untersuchungen an anderen Gasen vorliegen, hat es wohl wenig Sinn, über die Ursache dieser Diskrepanz zu diskutieren. Ausgeschlossen erscheint jedenfalls die Annahme irgendwelcher Gruppen rascher Elektronen, da deren Existenz bei den großen Gasdrucken und der großen Entfernung der Sonden von den Elektroden sehr unwahrscheinlich ist.

Der Vergleich der experimentell gefundenen Ladungsträgerverarmung für $V_S = 0$ mit der durch Abschätzung (9) geforderten ergibt, daß (9) bei tiefen Drucken größenordnungsmäßig richtige Resultate liefert, während bei hohen Drucken die experimentellen Verarmungen geringer sind als die theoretischen. So sind bei 0,6 mm Gasdruck für die 0,2 mm- und 0,8 mm-Sonde keine Verarmungen zu bemerken und erst bei Benutzung der 3 mm-Sonde treten solche auf. Bei 57 mm hingegen (vgl. Fig. 4) ist die Proportionalität des Sondenstromes im Raumpotential mit der Sondendicke leidlich erfüllt, der Absolutbetrag der Verarmung beträgt jedoch nur etwa den 5. Teil des nach (9) berechneten.

Der Vergleich der Elektronentemperaturen, welche sich aus der nach Vorgang der Fig. 4 gezeichneten Geraden ergeben, mit den aus der Energiebilanz nach Formel (10) bzw. (11) bestimmten zeigt Fig. 5[1]). Die

---

[1]) Für die Berechnungen haben wir die Elektronenweglängen der Zusammenstellung von R. Kollath, Phys. ZS. **31**, 958, 1930 entnommen. Es wurden jeweils die zur mittleren Elektronengeschwindigkeit gehörigen Werte benutzt. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Streurichtungen haben wir nach C. Ramsauer u. R. Kollath, Ann. d. Phys. **12**, 529, 1932 berücksichtigt.

Abhängigkeiten der Werte vom Druck stimmen einigermaßen überein, die theoretischen Absolutbeträge sind jedoch nur fast halb so groß wie die experimentellen. Es ist schwer zu sagen, wie diese Differenz zu deuten ist[1]). Sie kann kaum daher rühren, daß wegen der relativ großen Entladungsstromstärke die Anwendung der Beweglichkeitsformel bei der Berechnung der theoretischen Temperaturen zu Fehlern führt, da durch die positiven Ionen der Entladung doch nur eine in umgekehrter Richtung liegende Abweichung im Sinne einer größeren Streuung und größerer Energieverluste der Elektronen entstehen könnte. Es ist aber wohl nicht ausgeschlossen, daß die Neigung der experimentell bestimmten semilogarithmischen Geraden wenigstens bei den hohen Drucken zu groß ist. Man wird hierbei vielleicht daran denken, daß unsere Mittelwertbildung auf S. 235 fehlerhaft ist, und weiterhin auch einen Zusammenhang mit dem starken Abweichen der Charakteristiken von der Geraden bei den kleinsten Sondenströmen vermuten. Mit Sicherheit können wir jedenfalls nur schließen, daß die nach unserem Verfahren experimentell ermittelten Elektronentemperaturen die richtige Größenordnung besitzen, und zwar, daß sie bestimmt nicht zu klein, sondern wahrscheinlich etwas zu groß sind.

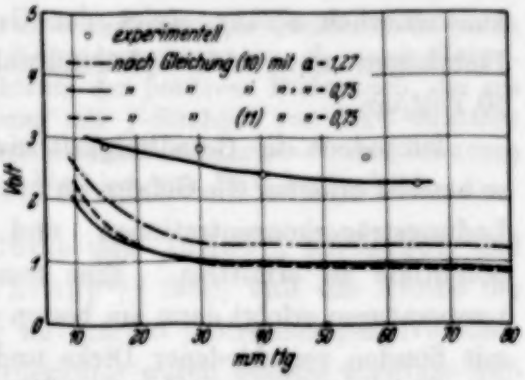


Fig. 5. Elektronentemperaturen in der Neon-Säule bei 0,8 Amp.

Abschließend sei noch gestattet, die Zuverlässigkeit der früher aus Sondenmessungen bei hohen Drucken abgeleiteten Resultate zu diskutieren. Nach unseren Ergebnissen erscheint es durchaus gerechtfertigt, die Geradlinigkeit der semilogarithmischen Charakteristiken als Kriterium für die Zulässigkeit der formalen Anwendung der Langmuir- und Mott-Smithschen Theorie zu benutzen. Allerdings ist dabei zu beachten, daß sie sich vom höchsten Sondenpotential bis heran zum Raumpotential erstrecken muß. Besonders auffällig war nun, daß die Geradlinigkeit oft sogar bei den höchsten Drucken, nämlich bei unter Atmosphärendruck brennenden Lichtbögen, leidlich erfüllt ist. Nach unseren Ergebnissen [vgl. Abschätzung (9) und Ausführung S. 246] ist dies dadurch zu erklären, daß

[1]) Die Differenz würde natürlich noch größer werden, wenn man für die Impulsverluste nur einen Bruchteil der Gesamtenergie annimmt.

die Begünstigung einer Ladungsträgerverarmung durch den großen Gasdruck kompensiert wird durch einen großen Wert der Verhältnisse

$$\frac{\text{Gradient}}{\text{Elektronentemperatur}}.$$

Denn während die Elektronentemperatur mit steigendem Druck kontinuierlich abfällt, steigt der Gradient rasch an und besitzt bei den Lichtbögen unter Atmosphärendruck den erheblichen Wert von etwa 50 Volt/cm.

Ist jedoch die Geradlinigkeit nicht mehr hinreichend genau gegeben, so besteht offenbar die Gefahr, zu große Elektronentemperaturen, zu kleine Ladungsträgerkonzentrationen und dementsprechend falsche Raumpotentiale zu ermitteln. Eine genauere Bestimmung der Elektronentemperaturen erfolgt dann am besten durch Aufnahme der Charakteristiken mit Sonden verschiedener Dicke und durch die Feststellung der gemeinsamen semilogarithmischen Geraden. Ihre Neigung ergibt die Elektronentemperatur innerhalb der durch unsere Energiebilanzbetrachtung dargelegten Fehlergrenze. Die Ladungsträgerkonzentration dürfte jedoch aus nicht geraden Charakteristiken schwerlich genauer zu bestimmen sein, wenn man nicht zur Extrapolation von Messungen einer größeren Anzahl von Sonden verschiedener Dicke schreiten will. Eine Ermittlung des Raumpotentials aber ist möglich, indem man nach (8) die Ladungsträgerverarmung berechnet und dann nach Vorbild der Fig. 4 den der Langmuir- und Mott-Smithschen Theorie entsprechenden Verlauf der Charakteristik konstruiert.

Herrn Professor Seeliger möchte ich für fördernde Diskussionen herzlichst danken. Dank schulde ich ferner der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Gewährung eines Forschungsstipendiums, und der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung für weitgehende Unterstützung.

Greifswald, Seminar für theoretische Physik.

Emission positiver Elektronen aus einer radioaktiven Quelle.

Von **A. I. Alichanow** und **M. S. Kosodaew** in Leningrad.

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Mai 1934.)

Die Emission positiver Elektronen aus einer radioaktiven Quelle wurde durch magnetische Ablenkung und durch Koinzidenzmessungen in zwei Geiger-Müller-Zählrohren entdeckt. Das Spektrum der positiven Elektronen, die aus einer dicken Bleischicht bei Bestrahlung mit γ-Strahlen von RaC emittiert werden, wurde studiert. Außerdem wurde die Emission der positiven Elektronen aus Al bei der Einwirkung von Strahlen von RaC beobachtet.

Eine Reihe von Forschern [Curie und Joliot[1]), Anderson und Neddermeyer[2]), Meitner und Philipp[3])] fand, daß die Atome der schweren Elemente bei Bestrahlung mit harten γ-Strahlen positive Elektronen emittieren. Nach dieser Entdeckung waren weitere wichtige Aufgaben, die Verteilung dieser positiven Elektronen nach ihren Energien und die Abhängigkeit ihrer Ausbeute von der Energie der γ-Quanten und der Atomnummer des bestrahlten Elementes zu bestimmen.

Es war außerdem interessant, festzustellen, ob es eine Emission positiver Elektronen aus radioaktiven Quellen gibt, die durch Umwandlung der γ-Quanten im Innern des Atoms hervorgerufen wurde, und falls sich diese Vermutung bestätigen würde, die Ausbeute dieser Prozesse in Abhängigkeit von der Energie des γ-Quantes zu untersuchen.

Im allgemeinen ist der Charakter der Verteilung der positiven Elektronen nach ihren Energien in der Arbeit von Curie und Joliot gegeben. Sie benutzten die Methode der Wilson-Kammer, die sich in einem Magnetfelde befand. Dabei maßen sie die Krümmung der Bahnen der positiven Elektronen und konnten eine Kurve angeben, welche die Abhängigkeit der Zahl der positiven Elektronen von der Energie (für γ-Strahlen von Po + Be) darstellt.

Die maximale Zahl der positiven Elektronen wird bei einer Energie von

$$\frac{h\nu - 1020\,\mathrm{kV}}{2}$$

beobachtet. D. h. daß der Überschuß der Energie über $2\,m_0c^2$ in den meisten Fällen zwischen den positiven und negativen Elektronen in zwei gleiche

[1]) I. Curie u. F. Joliot, C. R. **196**, 1581, 1933. — [2]) C. D. Anderson u. S. H. Neddermeyer, Phys. Rev. **43**, 1034, 1933. — [3]) L. Meitner u. K. Philipp, Naturwissensch. **21**, 468, 1933.

Teile aufgeteilt wird. Die Grenze des Energiespektrums lag ungefähr bei der Energie, welche gleich $h\nu$ — 1020 kV ($4 \cdot 10^6$ für die γ-Strahlen von Po + Be) war. Mit derselben Quelle von Strahlen (Po + Be) haben Curie und Joliot die Bahnen der positiven Elektronen gefunden, die unmittelbar aus der Quelle stammten (die Quelle befand sich in der Wilson-Kammer). Die Autoren nehmen an, daß diese positiven Elektronen als Folge der inneren Umwandlung der γ-Strahlen, welche aus Po + Be emittiert werden, erscheinen.

Wir stellten uns die Aufgabe, alle diese Erscheinungen eingehender zu untersuchen. Dafür mußten wir vor allem eine Methode ausarbeiten, welche die Möglichkeit gibt, die Geiger-Müller-Zählrohre unter der Bedingung starker γ-Strahlung für die Zählung der positiven Elektronen zu benutzen. Durch eine entsprechende Verstärkerschaltung der beiden Zählrohre wurde erreicht, daß nur die Elektronen gezählt wurden, die beide Zählrohre passierten, so daß nur die Koinzidenzen registriert wurden. Da die Auflösungskraft der Schaltung groß genug war, wurde die Wahrscheinlichkeit einer zufälligen Koinzidenz der Impulse in den beiden Zählrohren auf ein Minimum herabgedrückt, auch in dem Falle, wo die Zahl der Impulse in jedem Zählrohr allein groß ist. Das gab uns die Möglichkeit, bequem ein Elektron pro Minute zu zählen, in derselben Zeit, in welcher in jedem Zählrohr infolge der Absorption der γ-Strahlen 500 bis 800 Impulse auftraten.

Experimentelles.

1. Der Apparat und die Zählrohre. In Fig. 1 ist die Gesamtanordnung dargestellt. Der Apparat, in welchem die Elektronen in einem Magnetfelde fokussiert wurden, wie in der klassischen Methode von Danysz, Rutherford und Robinson, bestand aus einem flachen Messingkasten. Seine innere Oberfläche war mit einer 1 mm starken Aluminiumschicht ausgelegt. In der Figur bedeuten die schraffierten Teile einen Bleipanzer, welcher die Zählrohre vor den direkten und den gestreuten γ-Strahlen schützte. Die Elektronenbahnen waren Kreise mit einem Radius von 9 cm. Die magnetische Feldstärke bei Messungen der positiven Elektronen variierte zwischen 150 und 750 Gauss. Sie wurde mittels einer Spule und einem Fluxmeter gemessen. Die Divergenz des benutzten Elektronenbündels betrug 20 bis 30°. Dieser Divergenz entsprach auch die Größe der Fenster, durch welche die Elektronen in die beiden Zählrohre gelangten. Der Brennpunkt des Elektronenbündels lag auf der Hinterwand des ersten Zählrohres. Dort befand sich ein Spalt von 6 mm Breite und 10 mm Höhe. Diese Anordnung wurde aus folgenden Gründen gewählt.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die durch die γ-Strahlen aus der Wand eines Zählrohres ausgelösten Rückstoßphotoelektronen von dem ersten in das zweite Zählrohr oder umgekehrt von dem zweiten in das erste Zählrohr gelangten, wird um so größer, je größer der Spalt zwischen den beiden Rohren ist. Die beschriebene Anordnung macht diese Wahrscheinlichkeit so klein wie möglich. Die Rechnung zeigt, daß nur ein unbedeutender Teil dieser Elektronen ($6 \cdot 10^{-4}$) bei unserer Anordnung aus dem einen in das andere Zählrohr gelangen kann.

Der Apparat war von den Zählrohren durch eine 10 μ dicke Aluminiumfolie getrennt. Die beiden Zählrohre und die Anordnung der beiden Fenster

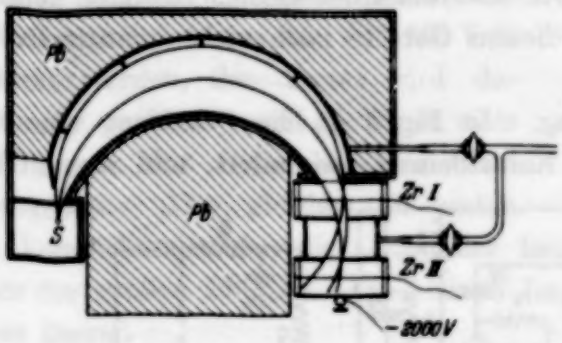


Fig. 1.

Fig. 2.

zeigt uns Fig. 2. Ein großer Teil der Oberfläche des ersten Zählrohres hat an der Stelle, wo sich das erste Fenster befindet, keine zylindrische Form. Dieser Umstand hat die sehr unerwünschte Folge, daß ein solches Zählrohr ein sehr kleines und unstabiles Arbeitsintervall aufweist und sehr leicht in das Gebiet der selbständigen Entladung übergeht. Darum wurde in dem ersten Zählrohr ein zweiter Zylinder angeordnet. Die Fenster dieses Zylinders hatten dieselbe Größe, waren aber mit einer 0,5 μ dicken Al-Folie bedeckt. Auch die Folie war zylindrisch gebogen. Der Apparat und die Zählrohre waren gleichzeitig evakuiert (der Druck im Apparat war bei der Arbeit 0,1 mm hoch), damit die Folie, die sich zwischen den Apparaten und den Zählrohren befand, nicht zerriß. Nach dem Evakuieren wurde der Hahn zwischen den Zählrohren und dem Apparat geschlossen und durch einen besonderen Hahn in die Zählrohre so lange Luft eingelassen, bis der Druck groß genug (von 8 bis 14 cm) geworden war.

Die Spannung an den Zählrohren wurde von einer Stabilivoltanlage für 3000 Volt geliefert. Zum Stabilisieren diente ein Stabilisator nach Medicus[1]). Ein wesentlicher Mangel unserer Anordnung bestand darin,

[1]) G. Medicus, ZS. f. techn. Phys. **14**, 304, 1933.

daß sich zwischen dem Apparat und den Zählrohren eine dicke Al-Folie befand. Diese Folie nahm uns die Möglichkeit, die Messungen bei kleinen Elektronengeschwindigkeiten auszuführen. Wenn ein Elektronenbündel durch die Folie geht, wird es um so stärker zerstreut, je kleiner die Elektronengeschwindigkeit wird. Die Elektronen, welche stark von ihrer ursprünglichen Richtung abgelenkt sind, können nicht in das zweite Zählrohr gelangen. Sie werden deshalb nicht mitgezählt. Aus diesem Grunde war es wünschenswert, den Spalt zwischen den Zählrohren möglichst hoch und breit zu machen. Das ist aber aus den oben angeführten Gründen unzulässig. Da die Elektronen in der Folie des ersten Zählrohres zerstreut werden, sind alle unsere Kurven im Gebiet der kleinen Energien gefälscht. Darum sind die Kurven in diesem Gebiete noch nicht quantitativ festgelegt.

2. *Die Verstärkerschaltung.* In Fig. 3 ist die Schaltung eines Verstärkers dargestellt, der die Koinzidenzen aussondert, und sie mit Hilfe

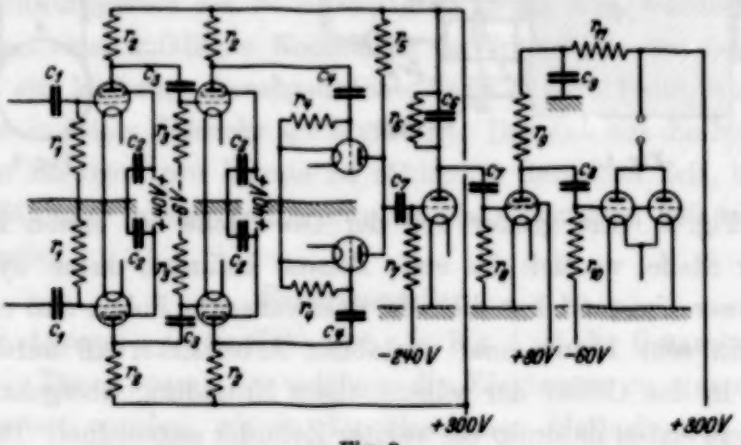


Fig. 3.

eines mit einem Zifferblatt versehenen Relais registriert. Von einer eingehenden Beschreibung der Schaltung wird hier abgesehen und nur auf die prinzipielle Bedeutung einzelner Teile hingewiesen. Der Impuls jedes Zählrohres wird durch eine sehr kleine Übergangskapazität (3 cm) auf das Gitter einer Schirmgitterröhre übertragen. Dies Rohr hat einen hohen Verstärkungskoeffizienten. Nachdem dieser Impuls nochmals in einer gleichen Röhre verstärkt wurde, wird er mittels einer kleinen Kapazität (25 cm) auf das Gitter einer Dreielektrodenröhre übertragen, welche einen kleinen Verstärkungskoeffizienten hat.

Möglichst kleine Übergangskapazitäten und eine kleine Kapazität der Leitung zwischen den Zählrohren und dem Verstärker sind notwendig, damit sich diese Kapazitäten nach dem Impulse möglichst schnell ent-

laden. Ist das nicht der Fall, so wird der zweite der schnell aufeinanderfolgenden Impulse zu klein, um vom Verstärker gezählt zu werden (siehe Fig. 4). Besonders wichtig ist das bei unseren Versuchsbedingungen, wo wir in jedem Zählrohr eine sehr große Zahl von Impulsen durch die γ-Strahlung haben.

Die zwei ersten Verstärkungsstufen verstärken die kleinen Impulse in den Zählrohren (ungefähr 0,5 Volt) bis auf eine maximale Größe (ungefähr 250 Volt), welche durch die Anodenspannung und die Anodenwiderstände bestimmt wird. Die großen Impulse (ungefähr 20 Volt) können auch von diesen zwei Verstärkungsstufen nur bis auf 250 Volt verstärkt werden, ihre Dauer wird dagegen sehr verkürzt, weil sie weit über die Grenzen der Gittercharakteristiken hinausgehen. Also gleichen die ersten zwei Verstärkungsstufen die Größe der Impulse aus und verkürzen die Dauer der großen Impulse. Die kleinen Impulse sind so wie so nur von kurzer Dauer.

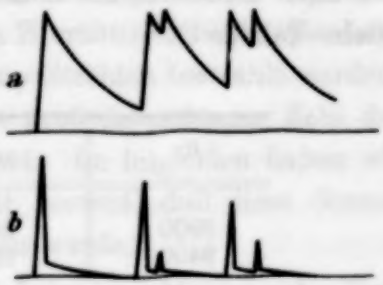


Fig. 4.

Die dritte Verstärkungsstufe dient zur Absonderung der Koinzidenzen. Sie beruht auf dem bekannten Prinzip von Rossi. Die Dauer der Impulse auf den Gittern dieser Stufe ist von der Größenordnung 10^{-4} sec. Die Koinzidenzen der Impulse werden auf die vierte Verstärkungsstufe übertragen. Hier ist an das Gitter ein hohes Potential (— 240 Volt) angelegt. Dadurch wird erreicht, daß nur die engsten Koinzidenzen mitgezählt werden, und die Auflösungskraft des Verstärkers bis zur Größenordnung von 10^{-5} sec gesteigert wird. Im Anodenkreis dieser Verstärkungsstufe werden die Koinzidenzimpulse bis auf $2 \cdot 10^{-2}$ sec verlängert, damit das mechanische Relais sie empfangen konnte. Als Folge dieser Veränderung wird der Impuls sehr klein und muß darum noch in zwei Stufen verstärkt werden. Analoge Verstärker sind für die Zählung kosmischer Teilchen gebaut und von I. N. Jonson und J. C. Street[1]) und J. Barnothy[2]) beschrieben worden.

Die Untersuchung der Methode.

Bevor wir die beschriebene Methode zu Messungen der Verteilung der Elektronen nach ihren Energien anwenden, müssen wir eine Reihe von Kontrollversuchen ausführen. Wir untersuchten:

[1]) I. N. Jonson u. J. C. Street, Journ. Frankl. Inst. **215**, 239, 1933. — [2]) J. Barnothy, Naturwissensch. **20**, 835, 1933.

1. Die Abhängigkeit der Zahl der Koinzidenzen von dem Druck im Zählrohr und

2. Die Zahl der Koinzidenzen, welche beim Passieren eines Bündels von β-Teilchen durch die beiden Zählrohre stattfinden, in Vergleich mit der Zahl der Impulse in dem zweiten Zählrohr.

Diese Untersuchungen wurden bei verschiedenen Elektronengeschwindigkeiten ausgeführt. Die Versuche zeigten, daß die Zahl der Koinzidenzen bei allen Drucken, die höher als 8 cm sind, vom Druck unabhängig ist (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1.

Hg	14 cm	10 cm	4 cm
3900	2610	2520	1000
8400	1390	1350	550

Nach den Angaben von Geiger ist die Zahl der Impulse in einem Geiger-Müllerschen Zählrohr bei allen Drucken, die größer als 7 cm sind, vom Druck unabhängig. Es muß betont werden, daß bei der Koinzidenzenmethode die Zahl der mitgezählten Teilchen vom Druck stärker abhängt, als für ein einzelnes Zählrohr. Wenn z. B. jedes Zählrohr 20% der Elektronen nicht mitzählt, so wird die Zahl der nicht mitgezählten Koinzidenzen schon 40% erreichen.

Der Vergleich der Zahl der Impulse im zweiten Zählrohr allein mit der Zahl der Koinzidenzen zeigt, daß letztere nicht viel kleiner (um 10 bis 20%) ist. Das kann man leicht aus der folgenden Tabelle 2 ersehen.

Diese Tabelle zeigt, daß die Zahl der Koinzidenzen in einem verhältnismäßig breiten Intervall (70 Volt) von der Spannung unabhängig ist.

Außer vom Druck und von der Spannung hängt die Zahl der Koinzidenzen von der Zahl der Impulse in jedem einzelnen Zählrohr ab.

Tabelle 2.

Druck 8 cm Hg.

1	2	3	4	5
Potentialdifferenzen an Zählrohren in Skalenteilen	Zahl der Impulse im zweiten Zählrohr	Zahl der spontanen Impulse im zweiten Zählrohr	Die Differenz zwischen 2 und 3	Zahl der Koinzidenzen
20	130	68	62	55
21	140	74	66	55
22	154	90	64	56
26	172	104	68	57

Wenn diese Zahl sehr groß ist, kann die Wahrscheinlichkeit, daß ein passierendes Elektron einen zu kleinen Impuls erzeugt, der darum nicht mitgezählt wird (siehe Fig. 4), zu groß werden.

Wir müssen darum feststellen, wie groß die Zahl der Impulse, die von den γ-Strahlen herrühren, in jedem einzelnen Zählrohr sein kann, ohne daß dadurch die Zahl der gezählten Koinzidenzen verkleinert wird (bei einer Verkleinerung der Zahl der Koinzidenzen werden nicht alle Elektronen, die beide Zählrohre passierten, mitgezählt). Deshalb machten wir folgenden Versuch. Ein Elektronenbündel, das von Ra E emittiert wurde, passierte die beiden Zählrohre, die beide gleichzeitig mit γ-Strahlen bestrahlt wurden. Durch diesen Versuch wurde festgestellt, wie groß die zulässige Zahl der Impulse in jedem einzelnen Zählrohr sein darf. Im folgenden haben wir ständig eine solche Quelle solcher Intensität benutzt, daß diese Grenze (1000 Impulse pro Minute) nicht überschritten wurde.

Um sich endlich davon zu überzeugen, ob bei der Messung der Verteilungskurven der Elektronen nicht grobe Fehler gemacht wurden, untersuchten wir das kontinuierliche Spektrum der Elektronen in gut bekannten Fällen [Ra E und Ra (B + C)]. In der Fig. 5 und 6 sind die entsprechenden

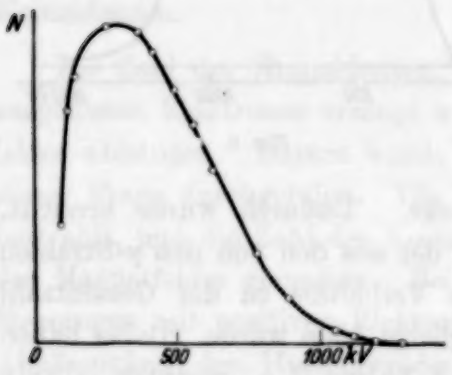


Fig. 5.

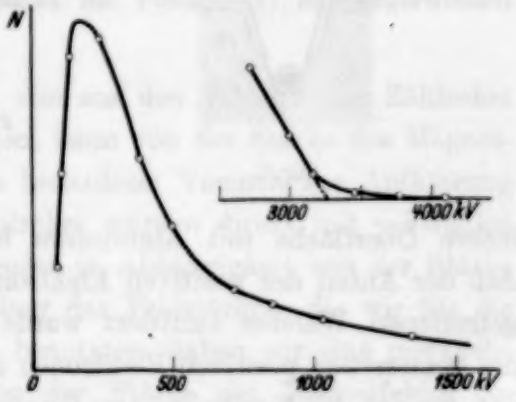


Fig. 6.

Kurven wiedergegeben. Die Grenzen und die Maxima der Spektren stimmen gut mit den wiederholten Messungen anderer Autoren überein. Für Ra E ist die Grenze gleich 1250 und für Ra (B + C) 3250 kV. Sind die geometrischen Bedingungen der Apparatur und das Energieintervall der Elektronen, die von den Spalten ausgeblendet werden, bekannt, so können wir angenähert aus dem Flächeninhalt der Verteilungskurve die Intensität der Quelle berechnen und sie mit der bei γ-Strahlung gemessenen Intensität vergleichen. Die aus dem Flächeninhalt berechnete Intensität erwies sich um 50% kleiner als die bei γ-Strahlung gemessene.

Dieser Unterschied ist durch die Ungenauigkeit in der Anordnung der Spalte und der Quelle zu erklären.

Die Meßergebnisse.

1. Untersuchung der positiven Elektronen, die von einer Bleischicht bei Bestrahlung mit γ-Strahlung emittiert werden. Unser erster Versuch mit der beschriebenen Apparatur bestand in der Messung des Geschwindigkeitsspektrums der positiven Elektronen, die bei Bestrahlung einer dicken Bleischicht mit γ-Strahlen von Ra C emittiert werden. Ein schwaches Radiumpräparat, das sich in einem Glasrohr befand, wurde mit einer dicken Bleischicht umgeben. Die ganze Oberfläche der Bleischicht, abgesehen von demjenigen Teil, der unmittelbar an das Präparat grenzt, war mit einer 1 mm starken Aluminiumschicht ausgelegt (siehe Fig. 7). Wie schon bei Beschreibung des Apparates erwähnt, war seine ganze

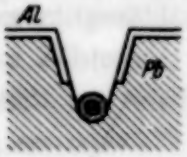


Fig. 7.

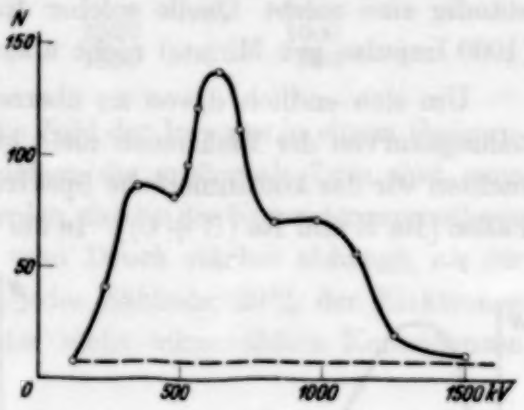


Fig. 8.

innere Oberfläche mit Aluminium bedeckt. Dadurch wurde erreicht, daß der Anteil der positiven Elektronen, der aus den von den γ-Strahlen getroffenen Wänden emittiert wurde, in Verhältnis zu der Gesamtzahl der gemessenen positiven Elektronen möglichst klein wurde. Dabei haben wir uns auf die Ergebnisse von Curie und Joliot (l. c.) gestützt. Curie und Joliot haben gezeigt, daß aus leichten Elementen die γ-Strahlen viel weniger positive Elektronen auslösen als aus schweren. Unter den beschriebenen Versuchsbedingungen konnten die positiven Elektronen aus folgenden Quellen stammen: aus der Bleischicht, die das Präparat umhüllte, aus einer Bleifolie, die unmittelbar auf dem Präparat lag, und aus der Aluminiumschicht. Die experimentell gefundene Kurve ist in der Fig. 8 wiedergegeben. Die punktierte Kurve stellt den Hintergrund dar, welcher sehr klein ist im Vergleich mit der Zahl der gezählten Partikeln (0,2 Koinzidenzen pro Minute). Als Größe des Hintergrundes wählten wir den Mittelwert aus der Zahl der Koinzidenzen bei den schwächsten und

den stärksten Magnetfeldern ($H = 1000$). Die Koinzidenzen in den Zählrohren, die diesen Hintergrund bilden, sind von dreierlei Art:

1. Zufällige Koinzidenzen;

2. Koinzidenzen, die von der Höhenstrahlung stammen;

3. Koinzidenzen, die von den Rückstoß- und Photoelektronen verursacht werden, die aus dem einen Zählrohr durch den Spalt in das andere gelangen.

Die zufälligen Koinzidenzen spielen wegen der großen Auflösungskraft des Verstärkers eine unbedeutende Rolle. Praktisch ist der Hintergrund durch die zwei letzten Möglichkeiten bedingt.

Um die Zahl der Koinzidenzen, die von der Höhenstrahlung herrühren, zu verkleinern, wurden der Apparat und die Zählrohre horizontal angeordnet. Die Zahl der Koinzidenzen bei hohen Magnetfeldern und bei Anwesenheit der radioaktiven Quelle im Punkte S (der Hintergrund, der von der Höhenstrahlung und von den Rückstoßelektronen verursacht wird) ändert sich mit der Stärke des Präparates und den Bedingungen des Schutzes. Gewöhnlich war sie zwei- bis dreimal größer als die Zahl der durch die Höhenstrahlungsteilchen allein (ohne Präparat im Punkte S) hervorgerufenen Koinzidenzen.

Die Zahl der Koinzidenzen, die von aus den Wänden der Zählrohre ausgelösten Elektronen erzeugt wurden, kann von der Stärke des Magnetfeldes abhängen. Darum wurde ein besonderer Versuch zur Aufklärung dieser Frage durchgeführt. Die Zählrohre wurden direkt mit γ-Strahlen bestrahlt, und die Zahl der Koinzidenzen in Abhängigkeit von der Stärke des Magnetfeldes gemessen. Bei keiner der Feldstärken, die wir für die Messungen mit positiven Elektronen benutzten, haben wir eine merkliche Abhängigkeit des Hintergrundes von der Stärke des Magnetfeldes gefunden. Nur bei schwachen Feldern (100 Gauß und kleiner) wurde die Zahl der Koinzidenzen merklich größer. Darum bestimmen wir im folgenden den Hintergrund nur aus Messungen der Zahl der Koinzidenzen bei hohen Feldstärken.

Jeder Punkt der Kurve der Fig. 8 wurde mittels Zählung von durchschnittlich 200 Koinzidenzen erhalten. Die deutlichen Maxima dieser Kurve gehen also weit über die mögliche Grenze des statistischen Fehlers hinaus. Bei unseren Versuchsbedingungen ist das Intervall ΔE der Energien der Elektronen, welche die beiden Zählrohre passierten, von der Energie E abhängig. Um die Verteilung der Elektronen nach ihren

Energien zu erhalten, müssen wir die experimentelle Kurve auf gleiche Energieintervalle umrechnen. Dabei benutzen wir die Formel:

$$n_1 = \frac{An}{(H\varrho) \cdot f'(H\varrho)},$$

wo n die Zahl der Elektronen bei gegebenen $H\varrho$ bedeutet und $E = f(H\varrho)$ ist. In Fig. 9 ist die umgerechnete Kurve gezeichnet. Die maximale Energie der positiven Elektronen, die bei diesen Versuchen gemessen wurde, ist 1500 kV. Es ist möglich, daß positive Elektronen noch größerer Energien auftreten, weil bei dieser Energie die Zahl der Koinzidenzen noch 1,5mal größer war als der Hintergrund.

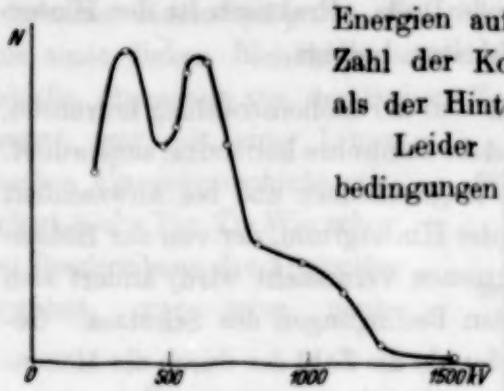


Fig. 9.

Leider war es unter unseren Versuchsbedingungen nicht möglich, das Verhältnis der Zahl der positiven zu der der negativen Elektronen genau zu bestimmen. Die Ursache liegt darin, daß unser Relais und die Zählrohre eine so große Zahl von negativen Elektronen nicht zählen konnten. Außerdem ist das γ-Spektrum von Ra C sehr reich an dicht nebeneinanderliegenden Linien. Selbst wenn auch die Verteilung der Rückstoßelektronen nach ihren Energien bekannt wäre, wäre schwer zu bestimmen, auf welchen Teil der Kurvenfläche wir die Zahl der positiven Elektronen beziehen müßten, um das Verhältnis zwischen den Absorptionskoeffizienten bei der Materialisation und den Comptonschen Absorptionskoeffizienten zu erhalten.

Wir kennen die Verteilung der positiven Elektronen, die von einer monochromatischen Linie erzeugt sind, noch nicht, deshalb ist es schwer, die Maxima der Kurve der Fig. 9 den Linien des Strahlenspektrums zuzuordnen und die Abhängigkeit der Ausbeute der positiven Elektronen von der Energie der γ-Quanten zu bestimmen. Die Untersuchung dieser Abhängigkeit ist außerdem durch einen Mangel an zuverlässigen Daten für die Intensitätsverhältnisse der Linien im kurzwelligen Gebiet (kürzer als die Linie 2200 kV) des Spektrums von Ra C erschwert. In diesem Gebiete liegen nur die Resultate von D. W. Skobelzyn[1]) vor, aus denen folgt, daß sich das Strahlenspektrum von Ra C bis zu Energien von 3000 kV

[1]) D. Skobelzyn, ZS. f. Phys. **58**, 595, 1929.

erstreckt. Über die Intensität der Linien können seine Versuche keine Aussagen machen.

Beschränken wir uns auf die Linien 1760 und 2200 kV, so können wir ihnen die Maxima bei 350 und 600 kV zuordnen. Das führt uns zu folgenden Schlüssen:

1. Die Zahl der positiven Elektronen, die aus einer dicken Bleischicht stammen, hat ein Maximum bei den Energien $\frac{h\nu - m_0 c^2}{2}$. Dies Resultat stimmt mit den Resultaten von Curie und Joliot überein, steht aber in Widerspruch mit den Beobachtungen in einer Wilson-Kammer, die unter solchen Bedingungen ausgeführt wird, daß unmittelbar die Energie der beiden Komponenten gemessen wurde. In den meisten Fällen hatte das positive Elektron eine größere Energie als das negative [D. Skobelzyn[1])].

2. Wenn wir das Verhältnis der Intensitäten der Linien 1760 und 2200 kV, das nach den Messungen von Ellis und Aston[2]) gleich $\frac{0{,}26}{0{,}075} = 3{,}5$ ist, mit dem Verhältnis der Zahlen der positiven Elektronen in den beiden Maxima vergleichen. so folgt, daß die Ausbeute der positiven Elektronen für die Linie 1760 dreimal kleiner ist als für die Linie 2200.

Was die Ausbeute bei noch höheren Energien von γ-Strahlen betrifft, so können wir nur sagen, daß sie anscheinend hier viel langsamer wächst, und sich einem konstanten Werte nähert. Im entgegengesetzten Falle müßte der horizontale Teil der Kurve in Fig. 9 bei höheren Ordinaten liegen.

2. Untersuchung von positiven Elektronen aus einer Ra (B + C)*-radioaktiven Quelle.* Um die Frage, ob die positiven Elektronen durch innere Umwandlung der Strahlen erzeugt werden, zu klären, brachten wir in den Punkt S unserer Apparatur eine dünnwandige Ampulle mit Ra Em. Die Lage der Quelle ist deutlicher in Fig. 10 gezeigt. Der Versuch ergab die Anwesenheit einer großen Zahl von positiven Elektronen. Ihre Verteilung nach den Energien (Fig. 11) war sehr verschieden von der Verteilung im Falle der Materialisation von γ-Strahlen in einer Bleischicht. Abgesehen von einem kleinen Buckel, der bei 700 kV lag, war die Kurve glatt, und sehr ähnlich den Verteilungskurven der Teilchen im Falle des β-Zerfalls.

Fig. 10.

[1]) D. Skobelzyn, Nature **133**, 23, 1934. — [2]) C. D. Ellis und G. N. Aston, Proc. Roy. Soc. London (A) **192**, 130, 1930.

Wenn die Quelle mit einem dicken (4 mm) Aluminiumfilter bedeckt wird (in Fig. 10 punktiert dargestellt), so wird die Zahl der positiven Elektronen viel kleiner, und man erhält die untere Kurve der Fig. 11. In Fig. 12 ist die auf gleiche Energieintervalle umgerechnete Kurve wiedergegeben. Dabei ist der Hintergrund (untere Kurve) bereits subtrahiert.

Um die Zahl der positiven Elektronen, die bei einer einzelnen Zerfallsart emittiert werden, zu bestimmen, wurde die Verteilungskurve der Teilchen nach ihren Energien im Falle einer sehr schwachen Quelle Ra (B + C) aufgenommen. Nach dem Umpolen des Magnetfeldes wurde die Zahl

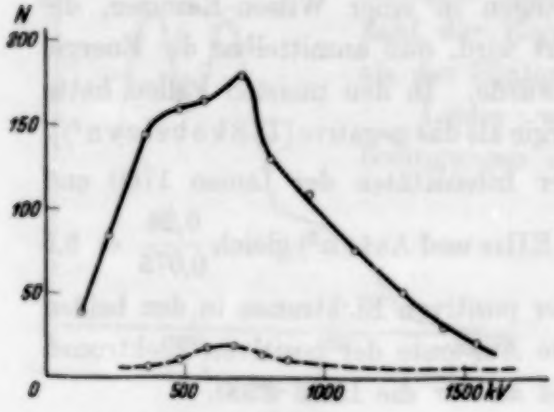


Fig. 11.

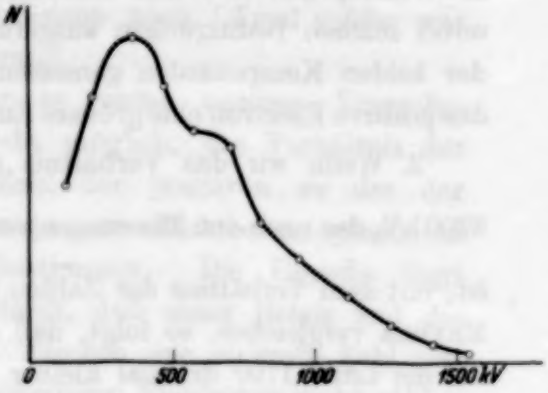


Fig. 12.

der positiven Elektronen bei der Feldstärke 340 Gauß (das entspricht dem Maximum der experimentellen Verteilungskurve) gemessen. Im Besitze dieser Daten kann man den Flächeninhalt der Verteilungskurve der β-Teilchen mit dem Flächeninhalt der Verteilungskurve der positiven Elektronen vergleichen. Das Verhältnis ergab sich zu $3 \cdot 10^{-3}$, d. h. daß die Zahl der positiven Elektronen 0,3% der Zahl der zerfallenen Atome ist. Wir wiederholten den Versuch mit der starken Quelle. Dabei wurde die Quelle mit einem dünneren Al-Filter bedeckt, das aber dick genug war, um die positiven Elektronen, die aus der Quelle emittiert wurden, zu absorbieren (1 und 2 mm). Auch in diesem Falle wurde noch eine große Zahl von positiven Elektronen beobachtet. Diese positiven Elektronen können nicht der Einwirkung der γ-Strahlen auf die Aluminiumschicht zugeschrieben werden, weil in dem ersten Versuch mit der 4 mm dicken Aluminiumschicht dieser „Untergrund" viel kleiner war. Um die Frage zu klären, wurden die Versuchsbedingungen etwas verändert. Die Quelle wurde nicht im Vakuum, sondern außerhalb aufgestellt. In den Apparat wurde vor dem radioaktiven Präparat ein Fenster ausgeschnitten, das mit 10 μ dicker Aluminiumfolie bedeckt war (siehe Fig. 13). Die Wand,

in welcher sich das Fenster befand, war eine 1,5 mm dicke Aluminiumplatte. Diese Anordnung der Quelle gab uns die Möglichkeit, in jedem Punkte der Kurve die Zahl der positiven Elektronen zuerst bei unbedeckter, dann bei bedeckter Quelle zu messen. Die erhaltene Kurve zeigt Fig. 14. Die untere Kurve stellt den Hintergrund dar. Wenn als Filter eine dickere (1,5 und 2,5 mm) Aluminiumschicht benutzt wurde, so wurde der Hintergrund ein wenig stärker. Bei sehr dicken Filtern wird dieser Hintergrund sehr schwach und ungefähr der Zahl der Koinzidenzen bei hohen Magnetfeldern gleich (siehe Tabelle 4).

Fig. 13.

Aus diesen Versuchen folgern wir, daß das mit β-Teilchen bestrahlte Aluminium positive Elektronen emittiert. Die kinetische Energie eines β-Teilchens beim Durchgang durch die Materie wird materialisiert, und dabei kann ein positives und ein negatives Elektron entstehen. Eine solche Erscheinung ist unlängst in der Wilson-Kammer von Skobelzyn[1]) entdeckt worden.

Um die Größe des Hintergrundes, der durch diese Erscheinung in den naheliegenden Aluminiumwänden des Apparates hervorgerufen wird, abzuschätzen, wurden folgende Versuche durchgeführt. Die Quelle wird dicht an die Aluminiumwand (in die Punkte S' oder S'', Fig. 13) gebracht, so daß die positiven Elektronen aus der Quelle selbst nicht durch das Fenster gehen können. Die gemessene Zahl der positiven Elektronen war gleich der Zahl der positiven Elektronen in dem Falle, wo die Quelle sich im Punkte S befand und von einem 1 mm dicken Al-Filter bedeckt war. Die Versuche werden durch die Tabelle 3 illustriert.

Tabelle 3. $H\varrho = 3060$.

Lage der Quelle	Durchschnittliche Zahl der Koinzidenzen (aus einer Reihe von Messungen)
Hintergrund ($H = 10000$)	25
Quelle in Punkt S ohne Filter . . .	174
Quelle im Punkte S mit 1 mm dickem Al-Filter bedeckt	76
Quelle im Punkte S mit 2 mm dickem Al-Filter bedeckt	85
Quelle im Punkte S' oder S'' ohne Filter	74
Quelle im Punkte S''' oder S^* mit dickem Filter bedeckt	32

[1]) D. Skobelzyn, Nature **133**, 23, 1934.

In Fig. 15 ist die auf gleiche Energieintervalle umgerechnete Kurve dargestellt, von welcher schon der „Hintergrund" subtrahiert ist. In dieselbe Kurve sind auch Punkte aus einer anderen Beobachtungsserie (für das Gebiet von 700 bis 1200 kV) eingezeichnet. Die Kurve ist etwas von der

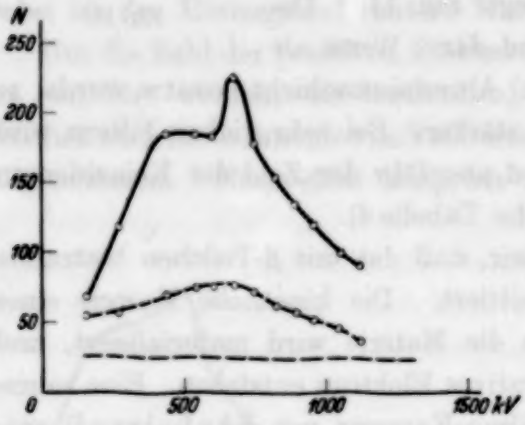


Fig. 14.

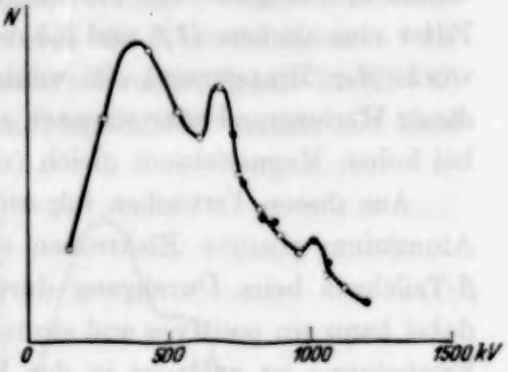


Fig. 15.

früheren (Fig. 12) verschieden. Das ist ganz natürlich, weil wir bei den ersten Versuchen nicht mit der Möglichkeit der Bildung von positiven Elektronen durch β-Strahlung gerechnet hatten.

Also beweisen die Versuche mit dünnwandigen Quellen die Existenz von zwei Erscheinungen:

1. der Emission von positiven Elektronen aus einer radioaktiven Quelle, und

2. der Emission von positiven Elektronen aus Al bei Bestrahlung mit β-Teilchen.

Der letzte Effekt betrug bei unseren Versuchsbedingungen 20 bis 50% des ersten. Darum muß die von uns erhaltene Ausbeute um 30% verkleinert werden. Die Ausbeute bei der Bestrahlung von Aluminium mit β-Teilchen beträgt 0,15 bis 0,2% unter Berücksichtigung des Raumwinkels der Aluminiumplatte in bezug auf die Quelle. Dabei sind die β-Teilchen von Ra C nicht nach ihren Energien klassifiziert. Wenn wir aber diese Zahl nur auf die β-Teilchen mit einer Energie größer als $2 m_0 c^2$ umrechnen, so wird die Ausbeute größer als 0,4 % für eine 1 mm dicke Aluminiumplatte.

Wir müssen noch auf eine kleine Einzelheit der Verteilungskurve zurückkommen. Das ist das kleine Maximum bei 700 kV (siehe Fig. 12 und 14). Es ist nicht viel größer als der mögliche statistische Fehler, tritt aber in allen Kurven, die wir erhalten haben, auf. Ein zweites derartiges Maximumwurde bei 1000 kV entdeckt, als dies Gebiet ausführlicher untersucht wurde. Da aber eine genaue Untersuchung dieses Gebietes

nur einmal durchgeführt wurde, ist die Existenz eines zweiten Maximums nicht gesichert. Das erste Maximum wurde aber regelmäßig erhalten. Es muß ihm darum eine reelle Bedeutung zugeschrieben werden.

Diskussion der Resultate.

Bei Beschreibung der Verteilungskurven der positiven Elektronen wurde auf die Verschiedenheit der Verteilungen der positiven Elektronen im Falle der Bestrahlung einer Pb-Schicht mit γ-Strahlen einerseits und im Falle einer direkten Emission aus einer radioaktiven Quelle andererseits hingewiesen[1]). Wenn als Ursache der Entstehung der positiven Elektronen aus einer radioaktiven Quelle die innere Umwandlung angenommen wird, so ist zu erwarten, daß zwischen dem Spektrum der positiven Elektronen und dem Strahlenspektrum ein Zusammenhang besteht. In diesem Falle würde eine so große Verschiedenheit zwischen den beiden Kurven, wie sie beobachtet wurde, nicht existieren. Im Spektrum der Strahlen von Ra C sind im kurzwelligen Gebiet zwei intensive Linien, 1760 und 2200 kV, vorhanden, und außerdem noch eine Anzahl schwacher Linien mit kurzen Wellenlängen, die den flachen Teil der Kurve der Fig. 9 bilden. In der Verteilungskurve der positiven Elektronen, die von Ra (B + C) emittiert werden, findet sich ein (vielleicht zwei) schwaches Maximum, dessen Existenz nur mit Mühe festgestellt werden konnte. Aus diesen Betrachtungen folgt, daß der Mechanismus der Emission der positiven Elektronen aus der radioaktiven Quelle einen anderen Charakter haben muß. Darum können wir zwei andere Hypothesen über die Entstehung dieser positiven Elektronen aufstellen:

1. Die positiven Elektronen werden aus den Atomkernen mit entsprechender Änderung der Ladung des Kernes emittiert. Ein solcher Mechanismus erfordert nicht eine gleichzeitige Emission eines negativen Elektrons.

2. Die kinetische Energie eines β-Teilchens wird bei ihrer Emission aus dem Kern von Ra C in ein positives und ein negatives Elektron umgewandelt. Ein solcher Mechanismus setzt die gleichzeitige Erscheinung eines positiven und zweier negativer Elektronen voraus. Außerdem muß die Grenze des Spektrums der positiven Elektronen wenigstens um die Größe $2\,m_0C^2$ von der Grenze des Spektrums verschieden sein.

[1]) In der vorläufigen von der Redaktion von „Nature" (Nr. 3363, S. 581) gekürzten Mitteilung ist fälschlicherweise auf die Ähnlichkeit der Verteilungskurven in diesen beiden Fällen hingewiesen. In unserem Briefe wurde umgekehrt auf ihre Verschiedenheit aufmerksam gemacht und damit die Hypothese über die Herkunft der positiven Elektronen aus der radioaktiven Quelle begründet.

Auf Grund des vorhandenen Materials läßt sich nicht entscheiden, welcher dieser beiden Prozesse in Wirklichkeit stattfindet.

Der erste Mechanismus führt aber zu ernstlichen Schwierigkeiten. Angenommen, die positiven Elektronen werden von Ra C emittiert, so wird nach dieser Emission wieder Ra C entstanden sein, dessen Masse aber von der normalen verschieden ist. Sie wird um die Größe m_0 (die Masse des β-Teilchens) $+ m_0$ (die Masse des positiven Elektrons) $+ E_\beta$ (Energie des β-Teilchens) $+ E_\varrho$ (Energie des positiven Elektrons) kleiner sein. In Energieeinheiten kann dieser Unterschied 3100 kV erreichen. Von vornherein kann man nicht sagen, ob ein solches RaB radioaktiv wird oder nicht, und von welchem Typus seine Radioaktivität sein wird. Es liegt näher, an Stelle einer solchen radikalen Annahme zu vermuten, daß positive Elektronen auf Kosten der kinetischen Energie der β-Teilchen bei ihrer Emission aus dem Atomkern von Ra C entstehen. Das ist um so wahrscheinlicher, als ein solcher Prozeß in der Nähe von fremden Atomkernen existiert. Zwar widerspricht eine so große Wahrscheinlichkeit der Bildung von positiven Elektronen durch β-Teilchen von verhältnismäßig geringen Energien schroff den Rechnungen von Carlson und Ferri[1]). Unter Benutzung der Diracschen Theorie haben sie die Wahrscheinlichkeit der Paarbildung beim Durchgang von schnellen Elektronen durch Materie berechnet. Dabei zeigte sich, daß eine merkliche Wahrscheinlichkeit eines solchen Effektes nur bei Energien von der Größenordnung 10^8 Volt eintritt. Dieser Widerspruch kann jedoch kaum als ein Argument gegen die Existenz des beobachteten Effektes bei kleinen Energien aufgefaßt werden, und er ist vermutlich in Mängeln der Theorie zu suchen. Es muß noch betont werden, daß Lecoin[2]) in einer Wilson-Kammer auf 2000 negative Elektronen kein positives fand. Dabei benutzte er als radioaktive Quelle Ra E. Das widerspricht unserer Annahme nicht, weil nur ein unbedeutender Teil ($^1/_{100}$) der Teilchen von Ra E Energien größer als $2\,m_0C^2$ hat, und auch diese Teilchen keine größeren Energien als 1250 kV haben.

Vergleicht man die Energieverteilung der positiven Elektronen mit der Energieverteilung der β-Teilchen mit Energien > 1000 kV, so hat es den Anschein, als ob die Wahrscheinlichkeit der Materialisation mit dem Wachsen der Energie des Teilchens zunächst zunimmt, dann aber unverändert bleibt. Einen ähnlichen Gang hat auch der äußere Effekt der β-Strahlen.

---

[1]) W. H. Ferri und J. F. Carlson, Phys. Rev. **44**, 237, 1933. — [2]) M. Lecoin, C. R. **197**, 405, 1933.

Endlich ist noch das Maximum bei 700 kV und das eventuell existierende bei 1000 kV zu erklären. Offenbar sind diese Maxima durch innere Umwandlung der Strahlen bedingt, weil in den naheliegenden Gebieten der Hintergrund keine Anomalien aufweist. Das 700 kV-Maximum ist jedenfalls der 2200 kV-Linie zuzuordnen. Der Umstand, daß die starke Linie bei 1760 kV auf der Kurve nicht auftrifft, zwingt zu der Annahme, daß in diesem Gebiete der Energien der γ-Quanten die Wahrscheinlichkeit für innere Umwandlung sehr stark mit der Verminderung der Energie abnimmt.

Der Flächeninhalt des 700 kV-Maximums ist 25mal kleiner als die Gesamtfläche der Kurve. Da die Zahl der positiven Elektronen (0,2%) und der Quanten mit $h\nu = 2200$ kV (7%) pro Zerfall bekannt ist, so kann man die Wahrscheinlichkeit der inneren Umwandlung dieser γ-Quanten berechnen. Man erhält eine Zahl von der Größenordnung 10^{-3}. Diese Zahl kommt der von Oppenheimer[1]) berechneten ($5 \cdot 10^{-4}$) für $h\nu = 2500$ kV) nahe. Anscheinend ist die Wahrscheinlichkeit der inneren Umwandlung der Strahlen in diesem Gebiete wenig von der Energie abhängig, weil die schwachen Linien, die härter als 2200 kV sind, nicht oder wenigstens nur sehr schwach auftreten.

Zusatz: In der vor einigen Tagen erschienenen Arbeit von Chadwick, Blacket und Occhialini[2]) wurde auch die Emission von positiven Elektronen aus Th C mittels der Wilson-Kammer bewiesen; der äußere Effekt der β-Teilchen wurde aber nicht gefunden.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. P. I. Lukirsky für sein ständiges Interesse an dieser Arbeit und für wertvolle Diskussion der Resultate unseren Dank auszusprechen.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Institut.

---

[1]) Leo Nedelsky u. J. R. Oppenheimer, Phys. Rev. **44**, 943, 1933. — [2]) J. Chadwick, P. M. S. Blackett u. G. P. S. Occhialini, Proc. Roy. Soc. London (A) **144**, 235, 1934.

Beitrag zur quantitativen photographischen Photometrie.

Von **W. H. E. Bandermann** in New York City.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Mai 1934.)

Zum ersten Male wird eine Methode der quantitativen photographischen Photometrie veröffentlicht, die gestattet, mit nur einer Aufnahme Resultate bisher nie erreichter Genauigkeit zu erhalten. Im Gegensatz zu früheren Arbeiten anderer Forscher werden hier Dickenschwankungen der photographischen Schicht als Hauptfehlerursache eigener Größenordnung erkannt und in Rechnung gezogen. Diese Fehler werden beseitigt durch ein „Schichtdickenverteilungsdiagramm der photographischen Platte" in Verbindung mit einem zu der betreffenden Emulsion gehörigen „Korrektionsdiagramm", welch letzteres die Schar der charakteristischen Kurven für verschiedene Schichtdicken (ceteris paribus) darstellt. Beide Diagramme werden eigenartig auf Grund von Transparenzmessungen mit inaktinischem Infrarotlicht zwischen etwa 1000 und 3000 mμ ermittelt. Weitere wissenschaftliche und technische Verwendungsmöglichkeiten grundlegender Art werden angeführt.

Da über Schichtdickenunregelmäßigkeiten auf einer und derselben photographischen Platte noch nichts Quantitatives bekannt ist, dieses Thema aber für die Frage der quantitativen photographischen Photometrie von fundamentaler Bedeutung ist, und zwar auf Grund der Arbeiten von W. de W. Abney[1]) über die optimale Schichtdicke eines photographischen Aufnahmematerials, stellte ich mir zunächst die Aufgabe, diese Schichtdickenunregelmäßigkeiten zahlenmäßig mittels eines Schichtdickenverteilungsdiagramms für eine individuelle photographische Platte zum Ausdruck zu bringen.

Mehrere bei Inaugenscheinnahme in durchgehendem gelbem Lichte als mit Schichtdickenunregelmäßigkeiten behaftet aussortierte Platten des amerikanischen Formats $3^1/_4'' \times 4^1/_4''$ wurden bei gedämpftem Lichte in kleine Plättchen, je ungefähr $1 \times 1\ cm^2$, zerschnitten, und diese Plättchen nach Plattenzugehörigkeit und ursprünglicher relativer Lage geeignet numeriert. Sodann wurde die auf jedem Plättchen befindliche Emulsionsmenge ermittelt, und zwar als Differenz zwischen dem Gewichte des Plättchens mit anhaftender Emulsion und dem Gewichte des Plättchens nach Entfernung der Emulsion. Die Schichtseite jedes Plättchens wurde sodann planimetriert, für welche Operation zuvor eine besondere Technik zur Sicherung eines befriedigenden Genauigkeitsgrades ausgebildet worden war, und die Emulsionsmenge jedes Plättchens auf $1\ cm^2$ bezogen.

[1]) W. de W. Abney, Journ. Camera Club, London 1899, S. 173.

Es stellte sich nun überraschenderweise heraus, daß an den dicksten Stellen der Schicht sich oft etwa doppelt soviel Emulsion befand wie an den dünnsten Stellen. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß bei der Prüfung weiterer Platten noch merklichere Schichtdickenschwankungen nachgewiesen werden können. Entsprechend erheblichere Schichtdickenunterschiede sind natürlich bei größeren Plattenformaten zu erwarten. Das Diagramm der Kurven gleicher Schichtdicken (Schichtdickenverteilungsdiagramm) einer photographischen Platte fällt von Platte zu Platte sehr vielgestaltig aus. Die hier aufgeführten Zahlentafeln, die durch Wiederaneinanderreihung der numerierten Plättchen ermittelt wurden, sind zwar zum Entwurf eines photometrischen Zwecken genügenden Diagramms der Kurven gleicher Schichtdicken noch etwas zu grob, dennoch geben diese Zahlentafeln eine gute Vorstellung von der Größe der Schichtdickenänderungen und erlauben außerdem den wichtigen Schluß zu ziehen, daß die Schichtdickenänderungen durchaus nicht immer allmählich und im wesentlichen in einer und derselben Richtung, z. B. von zwei parallelen Plattenkanten zur Mitte hin anwachsend, oder gar von einer Plattenecke bzw. Plattenkante zur gegenüberliegenden hin anwachsend erfolgen, sondern daß die Schichtdickenänderungen nach Größe und Richtung ziemlich sprunghaft und unregelmäßig verlaufen können. Die Zahlen stellen die Emulsionsmengen (lufttrocken) in mg/cm² dar, wobei die relative Anordnung der Zahlen mit der ursprünglichen Lage der kleinen Plättchen vor dem Zerschneiden der photographischen Platten übereinstimmt. Die Fehlerstreuung liegt dabei innerhalb der Grenzen + 0,1 mg und — 0,1 mg.

Da nun bei hinreichender sowie gleicher Belichtungsintensität und unter sonst gleichen Bedingungen innerhalb des gebräuchlichen Schichtdickenintervalls die dickeren Schichten „empfindlicher" sind, d. h. „größere Schwärzungen" liefern als die dünneren Schichten, so gibt eine photographische Platte mit den üblichen Schichtdickenunregelmäßigkeiten bei über die ganze Platte gleichmäßiger Belichtung nicht eine über die ganze Platte gleichmäßige Schwärzung (Oberflächenbilder manchmal ausgenommen), sondern es resultieren Schwärzungsunregelmäßigkeiten, die bis zu einem gewissen Grade den ursprünglichen Schichtdickenunregelmäßigkeiten entsprechen. Alle übrigen Ursachen von Schwärzungsunregelmäßigkeiten, z. B. ungleichförmige Trocknung der Schicht während der Fabrikation oder späteren Verarbeitung, ungleichförmige Entwicklung, Halation, Eberhard-Effekte usw. treten entweder von selbst oder von unserem Willen abhängig im Vergleich zu den tückischen Schichtdickenunregelmäßigkeiten in den Hintergrund, denn alle diese Ursachen be-

Platte Nr. 1.

—	—	3,0	3,5	3,6	3,7	3,8	3,9	3,9	3,8
4,4	3,2	2,6	2,7	2,7	2,7	2,5	2,5	2,7	3,8
5,2	5,5	5,1	5,0	5,2	3,3	2,5	2,7	2,9	4,0
6,0	5,9	5,4	5,1	4,2	2,6	2,7	3,0	3,8	4,8
5,5	4,6	3,3	3,5	4,6	4,2	2,8	2,7	4,0	5,4
3,5	3,5	4,4	5,5	5,8	5,3	3,8	2,7	3,9	5,6
4,2	5,8	5,7	5,1	4,6	4,1	3,7	3,4	3,2	5,3
5,1	5,7	4,3	4,0	3,0	2,7	2,8	3,2	4,0	5,0

Platte Nr. 2.

5,6	5,6	5,8	5,6	5,0	4,7	4,1	3,7	3,2	3,1
5,7	6,2	6,3	6,2	6,0	5,2	4,6	4,0	3,4	3,2
6,0	6,2	6,0	5,9	5,6	5,2	4,8	4,2	3,5	3,3
5,8	5,7	5,6	5,3	5,2	4,8	4,5	4,0	3,5	3,3
5,5	5,3	5,0	4,9	4,8	4,5	4,2	3,8	3,5	3,3
5,2	5,1	4,8	4,5	4,5	4,2	4,0	3,7	3,5	3,2
5,0	4,7	4,5	4,3	4,1	4,0	3,8	3,5	3,3	3,1
4,8	4,5	4,2	4,0	3,9	3,8	3,6	3,4	3,2	3,0

wirken prozentuale Fehler (in Lichtmengeneinheiten), deren Summe nach unserem heutigen Wissensstande (und besonders bei Verwendung eines bald von mir zu erörternden neuen Radikalmittels gegen die Halation) um etwa eine Zehnerpotenz kleiner gehalten werden kann, als der prozentuale Fehler, der aus den Schichtdickenunregelmäßigkeiten erwächst. Somit ist also mit den oben beschriebenen einfachen Wägungen die alte Frage nach der Ursache der oft bis zu 30% und vereinzelt (bei definitiv als fehlerhaft zu bezeichnenden Platten und unter Mitwirkung von Halation) bis zu 50% oder noch mehr betragenden Lichtmessungsfehler enträtselt.

In diesem Zusammenhange erwacht nun sofort wieder der alte, trotz größter Anstrengungen bisher noch unerfüllt gebliebene Wunsch, eine den heutigen Bedürfnissen der Forschung gerecht werdende Methode der quantitativen photographischen Photometrie zu schaffen. Auf Grund der eingangs erwähnten Arbeiten von W. de W. Abney (l. c.) und der ebenso wichtigen Arbeiten von G. Eberhard (Publikationen des astrophysikalischen Observatoriums zu Potsdam **26**, 3—68, 1926), sowie unter Beachtung der hier mitgeteilten quantitativen Daten über Schichtdickenunregelmäßigkeiten auf einer und derselben Platte handelt es sich im Hinblick auf das Problem der quantitativen photographischen Photometrie offenbar nur darum, geeignete Mittel und Wege zu finden, um den durch die Schichtdickenunregelmäßigkeiten verursachten Fehler auf das Niveau der übrigen zuvor aufgezählten Fehler herabzudrücken. Die altbekannte Idee, planparallelgeschliffenes oder einseitig ebengeschliffenes Glas als Emulsionsträger zu verwenden, hilft nur wenig, zumal da der warme Emulsionsaufguß und die bald darauf folgende Eiswasserkühlung der Glasrückseite eine Störung des Spannungsgleichgewichtes im Glase erzeugt, was sich in unregelmäßigen Deformationen des vorher eben gewesenen Glases äußert und so zu Schichtdickenunregelmäßigkeiten Anstoß gibt, da beim Begießen der Platten an den tiefer gelegenen Stellen des deformierten Glases mehr Emulsion sich ansammelt bzw. aufgetragen wird als an den höher gelegenen Stellen. Außerdem müßte man die Gieß- und Transportmaschinerie der Trockenplattenfabriken erheblich präzisieren, welches Vorhaben sich als aussichtslos erweisen dürfte, besonders da die Trockenplattenmaschinen der meisten Fabriken das wirtschaftliche Höchstmaß der Genauigkeit erreicht haben. So wie die Dinge liegen, würde man also für Zwecke der quantitativen photographischen Photometrie selbst in Zukunft niemals eine hinreichende Gleichmäßigkeit der Schichtdicke garantieren können. Man muß daher nach einem anderen Wege suchen, und zwar erweist sich der folgende

Weg als gangbar. Man ermittelt das Diagramm der Linien gleicher Schichtdicken (Schichtdickenverteilungsdiagramm) der photographischen Platte, — natürlich nicht durch Zerschneiden und Wägen, sondern vermittelst eines anzeigenden oder registrierenden Spezialinfrarotphotometers (und zwar vor der eigentlichen Benutzung der Platte zwecks Vermeidung des Herschel-Effektes), wobei die Schichtdicken in inaktinischem, infrarotem Licht ungefähr zwischen den Wellenlängen 1000 mμ und 3000 mμ als diffuse Transparenzen gemessen und ausgedrückt werden. In ganz analoger Weise bestimmt man das Schichtdickenverteilungsdiagramm eines mehr oder minder präzisen Emulsionskeiles — Herstellung z. B. durch Auftrag von Emulsion auf eine geneigte, hinreichend ebene Glasplatte von Trockenplattendicke —, dessen Emulsion mit der Plattenemulsion (und dessen Glas mit dem Trockenplattenglas) identisch ist, und stellt für eine Reihe von auf der Platte vorkommenden Schichtdicken (Transparenzen) für festgelegte Expositions- und Entwicklungsbedingungen die zu diesen Schichtdicken (Transparenzen) gehörigen charakteristischen Kurven fest, wobei zweckmäßigerweise jede dieser charakteristischen Kurven mit der zugehörigen Schichtdicke (Transparenz) beziffert und in einem und demselben Diagramm, dem sogenannten Korrektionsdiagramm (siehe Fig. 1), zusammen aufgetragen wird. Nun habe ein Punkt n auf der fertig entwickelten Platte die Dichte (Schwärzung) D_n, und es sei das Problem gestellt, den wahren Expositionswert ε_n zu ermitteln, der die Dichte D_n hervorbrachte, d. h. es wird gefordert, daß dieser Expositionswert ε_n frei von dem durch Schichtdickenschwankungen hervorgerufenen Fehler ist. Dem mit infrarotem Lichte bestimmten Schichtdickenverteilungsdiagramm (Transparenzenverteilungsdiagramm) der photographischen Platte entnehme man die dem Punkte n zugehörige Schichtdicke (Transparenz) X_n und suche in dem Korrektionsdiagramm (siehe Fig. 1) diejenige charakteristische Kurve auf, welche mit der Schichtdicke (Transparenz) X_n bezeichnet ist. Diese charakteristische Kurve C_{X_n}, aber keine andere, ordnet der auf der Ordinate aufzusuchenden Dichte D_n den wahren Expositionswert ε_n auf der Abszisse zu. Somit ist jetzt also das Problem der quantitativen photographischen

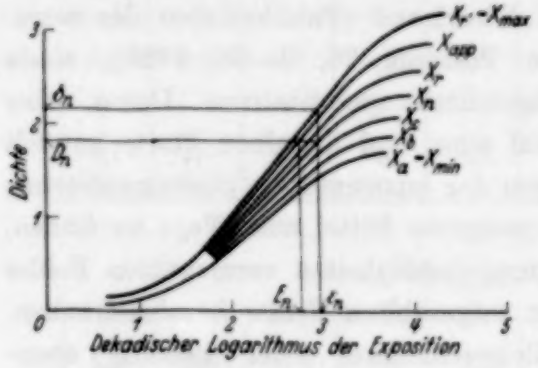


Fig. 1. Korrektionsdiagramm.

Photometrie gelöst. Bisher hatte man nämlich eine große Anzahl von Aufnahmen und Lichtmessungen machen und aus diesen das Mittel bilden müssen, um zu einem dem wahren Expositionswert ε_n sich mehr oder weniger nähernden quantitativen Resultat zu gelangen, — wo aber die experimentellen Umstände es nicht zuließen, die genügende Menge von Aufnahmen vorzunehmen, da mußte man auf die Verwendung der photographischen Platte zur quantitativen Photometrie eben verzichten.

Ist man nicht an den wahren Expositionswerten interessiert, sondern an den wahren Dichtewerten, so bezieht man alle „scheinbaren" Dichtewerte D_n auf eine willkürliche charakteristische Kurve CX_r als Bezugskurve, am zweckmäßigsten vielleicht auf die charakteristische Kurve $CX_{r'} = CX_{max}$ für die maximale auf der Platte vorhandene Schichtdicke X_{max} (kleinste Transparenz). Von dem „scheinbaren Dichtewert" D_n auf der Ordinate des Korrektionsdiagramms geht man horizontal zu der zugehörigen charakteristischen Kurve CX_n, von dort vertikal nach oben zu der charakteristischen Kurve CX_{max} (Bezugskurve), und von hier horizontal direkt zur Ordinate zurück, auf welcher man die wahre Dichte δ_n abliest. Nach dem alten seit Hurter und Driffield (1892) üblichen Verfahren hatte man es mit einer einzigen charakteristischen Kurve zu tun, deren Lage irgendwo zwischen den Kurven CX_{max} und CX_{min} mehr oder weniger von zufälligen Arbeitsbedingungen abhing, und welche Kurve im Korrektionsdiagramm (Fig. 1) als „scheinbare charakteristische Kurve" CX_{app} angedeutet ist. Mit Hilfe des herkömmlichen Verfahrens, das die Schichtdickenschwankungen auf einer und derselben Platte außer acht ließ, wurde einem Dichtewert D_n durch die „scheinbar echarakteristische Kurve" CX_{app} ein „scheinbarer Expositionswert" E_n zugeordnet, und dadurch kam man eben zu einem rätselhaft und unzulässig hohen Lichtmessungsfehler, dessen absoluter Wert, wie jetzt ersichtlich, der Differenz zwischen den Potenzen 10^{E_n} und 10^{ε_n} gleich ist.

Der Abstand von CX_{max} und CX_{min} fällt bei einem und demselben Fabrikat von Platte zu Platte weitgehend verschieden aus. Man sollte sich unter keinen Umständen über die Tatsache hinwegtäuschen, daß selbst bei den vorzüglichsten Fabrikaten fehlerhafte Erzeugnisse absolut unvermeidlich sind. Dies gilt besonders für panchromatische Schichten, deren Herstellung ja bekanntlich nur bei ganz schwachem Licht erfolgen kann. Jeder Plattenfabrikant gibt zu, daß er nicht die Gewähr dafür übernehmen kann, daß seine Erzeugnisse fehlerfrei sind. Jede Plattenschachtel, selbst der renommiertesten Handelsmarken, von den geringstempfindlichen bis zu den höchstempfindlichen Platten, trägt eine Aufschrift, die als aus-

schlaggebend betrachtet werden kann in Hinblick auf die vielleicht bisher noch als strittig angesehene Frage, ob die Prüfung einer photographischen Platte in infrarotem Lichte für die in Rede stehenden Fälle angezeigt ist oder nicht. So steht z. B. auf den heutigen Schachteln der amerikanischen Eastman Kodak Company zu lesen: „The plates in this package have been made with great care and while they will be replaced if found defective in manufacture, they are sold without warranty, guarantee or liability of any kind". Diese bezeichnenden Bemerkungen des Fabrikanten beweisen, daß man für die hier in Rede stehenden photographischen Arbeiten die Platten von nun an mittels inaktinischen, homogenen oder heterogenen Lichtes, beispielsweise zwischen 1000 mμ und 3000 mμ, in einem anzeigenden oder aufzeichnenden Spezialinfrarotphotometer vor der eigentlichen Belichtung prüfen muß. Eine als zweckmäßig befundene Konstruktion eines solchen Photometers soll in einer folgenden Abhandlung eingehend beschrieben werden. Außerdem soll in kurzer Zeit noch über ein neues, besonders für den Wissenschaftler, aber auch für den Techniker und Künstler wichtiges Radikalmittel zur Unschädlichmachung der Halation berichtet werden, — haben sich doch für manche wichtige wissenschaftliche, technische und künstlerische Zwecke die bis jetzt bekanntgewordenen Antihalationsplatten als unzureichend erwiesen, und stellt doch eine hinreichend lichthoffreie Platte in bezug auf die quantitative photographische Photometrie eine unerläßliche Bedingung dar.

Nun sei zunächst lediglich zur Orientierung über die für solche Infrarottransparenzenmessungen günstigste Wellenlänge oder Wellenlängenzone auf die in Fig. 2 wiedergegebenen spektralen Transparenzenkurven hingewiesen, welche sich auf vier verschiedene Einschichttrockenplatten des Handels aus zwei verschiedenen renommierten Fabriken beziehen. Diese Kurven wurden mittels eines thermoelektrischen Spiegelspektrometers mit Natriumchloridprisma erhalten. Platte I, vom Format $3^1/_4'' \times 4''$, hatte eine sehr wenig empfindliche, optisch nicht sensibilisierte Diapositivemulsion (Lantern Slide Emulsion) auf einem rund 1,2 mm dicken Glasträger, dessen Kanten gegen den bewölkten Tageshimmel gehalten, fast farblos (sehr schwach grünstichig) erschienen. Platte II, vom Format $3^1/_4'' \times 4^1/_4''$, hatte eine etwas empfindlichere, optisch nicht sensibilisierte, sogenannte phototechnische Emulsion (Process Emulsion) auf einem rund 1,7 mm dicken Glasträger, dessen Kanten grünfarbig erschienen. Platte III, vom Format $3^1/_4'' \times 4^1/_4''$, hatte eine empfindliche, nicht optisch sensibilisierte, sogenannte Universalrapidemulsion auf einem rund 1,4 mm dicken Glasträger, dessen Kanten ziemlich schwach grünstichig erschienen.

Platte IV, vom Format $3^1/_4'' \times 4^1/_4''$, hatte eine hochempfindliche, optisch sensibilisierte Emulsion auf einem rund 1,5 mm dicken Glasträger, dessen Kanten tief grünfarbig erschienen. Die Kurven der Fig. 2 sind der Reihe nach mit Ia, Ib, IIa, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb bezeichnet, wobei die römischen Zahlen auf die oben beschriebenen Platten hinweisen. Die Zusatzbuchstaben a deuten darauf hin, daß die betreffenden Kurven der Fig. 2 durch Messungen der spektralen Kombinationstransparenzen von Glasträger plus anhaftender Emulsion, d. h. durch Messungen der von der ganzen photographischen Platte durchgelassenen homogenen Strahlung erhalten wurden, — während die Zusatzbuchstaben b darauf hindeuten, daß die betreffenden Kurven die einfachen spektralen Transparenzen des bloßen Glasträgers darstellen.

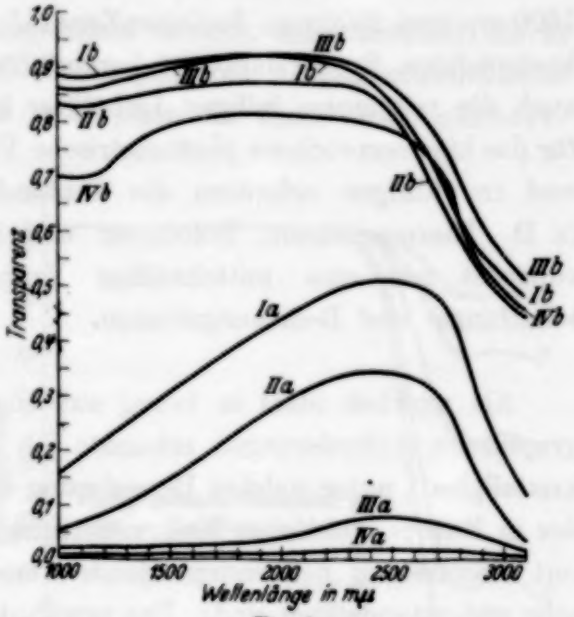


Fig. 2.

Die Kurven Ia, IIa, IIIa und IVa der Fig. 2 lehren, daß die Kombinationstransparenzen photographischer Platten von ungefähr 1000 mμ (wo aber nicht das Minimum liegt) nach größeren Wellenlängen zu anwachsen, um dann von etwa 2500 mμ bis etwa 3000 mμ steil abzufallen. Der Abfall wird hauptsächlich bedingt erstens durch die Glasträger, wie man sofort aus den Kurven Ib, IIb, IIIb, IVb ersieht, und zweitens durch die Gelatine, welche ebenfalls in diesem Intervall einen steilen Abfall der Durchlässigkeitskurve besitzt, wie schon W. W. Coblentz gezeigt hat (Bureau of Standards, Bulletin 7, 648). Die Senkung der Kurven Ib, IIb, IIIb, IVb in Fig. 2 von einem Maximum bei etwa 2000 mμ zu einem Minimum bei etwa 1100 mμ deutet in Übereinstimmung mit den zuvor genannten Färbungen bzw. Farbstichen der Gläser auf verschieden starke Verunreinigungen mit Eisen hin. Eisen ist nämlich nach R. Zsigmondy[1]) für die hier ersichtliche Herabsetzung der Diathermansie verantwortlich. Für

[1]) R. Zsigmondy, Dinglers Polytechnisches Journal 1893, S. 17 mit Fortsetzungen.

die hier erläuterte Methode der Photometrie sind nun aber Gläser mit hoher Infrarotdurchlässigkeit in einem möglichst großen Bereich zwischen 1000 mμ und 3000 mμ erforderlich, da sonst nicht nur die örtlichen Dickenschwankungen des Glases einer Trockenplatte, sondern auch die örtlichen Unterschiede zwischen der Dicke des Trockenplattenglases und der Dicke des den Emulsionskeil tragenden Glases stören würden. Von den vier untersuchten Gläsern der Fig. 2 sind daher nur die den Kurven Ib und IIIb entsprechenden Gläser geeignet, und zwar innerhalb des Bereiches von 1600 mμ und 2300 mμ. In dieser Zone läßt sich also nicht nur die mit einem kostspieligen Spektralapparat hergestellte homogene Strahlung, sondern auch die mit einem billigen Lichtfilter hergestellte heterogene Strahlung für das hier besprochene photometrische Verfahren zur Anwendung bringen, und im übrigen erfordern die Bestandteile des Lichtmessungsgerätes (z. B. Thermoelement, Bolometer u. dgl. und Galvanometer) ebenfalls zunächst nur eine mittelmäßige Empfindlichkeit, d. h. mäßige Beschaffungs- und Bedienungskosten.

Als wirklich ideal in bezug auf Diathermansie und sonstige photographische Anforderungen erkannte ich ein praktisch farbloses „Leichtkristallglas", unter welcher Bezeichnung die Glaschemiker die ganze Klasse der in Europa wohlfeilen Kaliumcalciumgläser verstehen, welche durchweg mit eisenfrei zu nennendem Sande verschmolzen werden und chemisch sehr widerstandsfähig sind. Das erwähnte Leichtkristallglas war mir von einer photographischen Trockenplattenfabrik in fünf verschiedenen Dicken zur Verfügung gestellt worden, und zwar auf mein ausdrückliches Ersuchen hin mit der Versicherung, daß die fünf Musterstücke einer und derselben Schmelze entstammten und, abgesehen von der Dicke, einem und demselben Herstellungsverfahren von Anfang bis zu Ende angehörten, und daß dieses Glas sich seit Jahrzehnten zur Trockenplattenfabrikation bewährt hätte. Das hier gewählte Dickenintervall von 0,41 bis 5,13 mm umfaßt die für ausnahmsweise kleine und ausnahmsweise große Formate noch verwendeten Glasstärken. Die spektralen Durchlässigkeitskurven 0,41 mm, 0,8 1mm, 1,53 mm, 3,42 mm, 5,13 mm dicken Probestücke sind in Fig. 3 zusammengestellt. Es ist ersichtlich, daß dieses Glas sich von 1000 mμ bis 2300 mμ verwenden läßt. Wichtig ist auch die aus Fig. 3 entnehmbare Erkenntnis, daß unter diesen Umständen durch die Glas dickenschwankungen einer und derselben photographischen Platte und ferner durch die Dickendifferenz zwischen dem Glase der photographischen Platte und dem Glase des zugehörigen Emulsionskeiles kein neuer Fehler

eingeschleppt wird. Im Hinblick auf das vorliegende photometrische Verfahren eignet sich also dieses Glas ausgezeichnet zur Herstellung der photographischen Platten und der Emulsionskeile. Da jedoch der Preis dieses Leichtkristallglases in den verschiedenen Ländern nicht ausnahmslos günstig ist, sei noch betont, daß sich z. B. auch die Natriumcalciumaluminiumgläser ebensogut eignen, sofern sie nur mit hinreichend eisenarmem Sande verschmolzen werden.

Des weiteren soll noch hervorgehoben werden, daß natürlich die in die Schicht der Platte bzw. des Keiles eindringende inaktinische infrarote Strahlung im wesentlichen keiner Absorption im Sinne des Lambertschen Gesetzes unterliegt, sondern daß die eindringende Strahlung hauptsächlich durch Rayleigh-Tyndallsche Zerstreuung, durch Spiegelung, Brechung und Beugung an den Silberhaloidkriställchen (Interferenz, Polarisation, Wegverlängerung) geschwächt wird und daher aus der Schicht in hohem Grade diffus austritt. Daraus geht hervor, daß die Kombinationstransparenzenkurven, wenn unter anderen Beleuchtungsbedingungen (z. B. veränderter Abstand der Trockenplatte vom Spalt des Spektrometers) und mit einem anderen Gerät aufgenommen, erheblich von den Kurven Ia, IIa, IIIa, IVa in Fig. 2 abweichen können. Eine Aufstellung der Beleuchtungs- und Instrumentenkonstanten erübrigt sich aber bei diesen lediglich zur Orientierung vorgenommenen Messungen, soll aber bei der späteren Beschreibung des Spezialinfrarotphotometers Beachtung finden. Jedenfalls erfordern die maßgebenden Faktoren bei Erhaltung eines beliebigen Lichtmeßgeräts keinerlei Bewachung, da sie sich ja nicht von selbst ändern, und aus diesem Grunde lassen sich mit einer und derselben Apparatur zu jeder Zeit identische Kurven der Kombinationstransparenzen erhalten. Die Kombinationstransparenzenkurven der Fig. 2 sind sämtlich unter denselben experimentellen Bedingungen aufgenommen

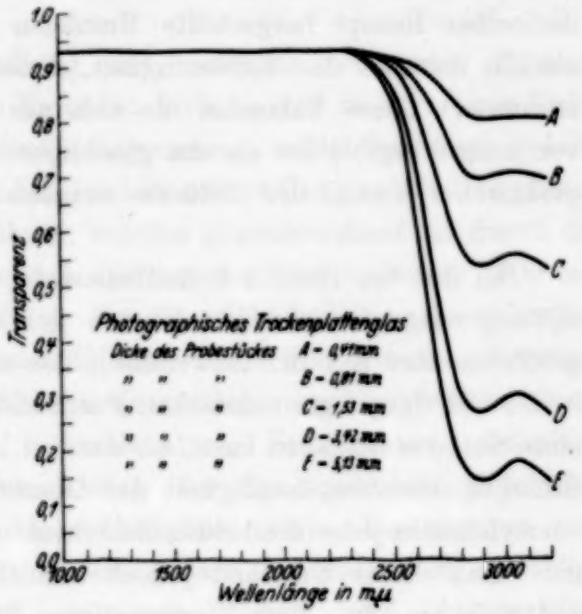


Fig. 3.

worden, und die Reproduzierbarkeit der Resultate war in bezug auf Genauigkeit die gleiche wie bei gewöhnlichen Transparenzenmessungen an Medien, welche dem Lambertschen Gesetz genügen. Der in dieser Arbeit gebrauchte Sinn des Wortes „Transparenz" bzw. „Kombinationstransparenz" deckt sich also in bezug auf die Kurven Ia, IIa, IIIa, IVa nicht mit der gewohnten physikalischen Definition, — das Wort „Transparenz" bzw. „Kombinationstransparenz" ist aber trotzdem wegen seiner Anschaulichkeit und leichten Verständlichkeit bei der Erklärung des hier dargelegten photometrischen Verfahrens beibehalten worden. Obwohl nun (ceteris paribus) das Gesetz, das die Abhängigkeit der Lichtschwächung von der Dicke der Schicht regelt, für jede nach einem verschiedenen Rezept hergestellte Emulsion mehr oder weniger verschieden und für jede nach demselben Rezept hergestellte Emulsion gleich und charakteristisch ist, entfällt dennoch die Notwendigkeit, dieses Gesetz zu kennen oder zu bestimmen. Diese Tatsache, die sich aus den vorstehenden Darlegungen von selbst ergibt, ist als ein glücklicher Umstand und ein bedeutender praktischer Vorteil der Methode anzusehen.

Bei den im Handel befindlichen doppeltbeschichteten, der Lichthofbildung entgegenwirkenden Platten der von Richard Jahr zuerst eingeführten Art hat die Anwendung der neuen photometrischen Methode in der hier dargelegten einfachen Form leider keinen Sinn, da man ja nicht ohne weiteres aussagen kann, ob eine im Infrarotphotometer aufgefundene Schichtdickenunregelmäßigkeit der Oberschicht oder der Unterschicht — oder vielleicht jeder der beiden Schichten in gewissem Grade zuzuschreiben ist. Daß dieser Umstand jedoch keinen besonderen Nachteil darstellt, soll sich aus der oben angekündigten bald folgenden Veröffentlichung ergeben, die ein neues Radikalmittel zur Unterdrückung der Halation zum Thema haben wird. Davon abgesehen wird aber gerade für diese Doppelschichtplatten die Verwendung infraroten Lichtes einmal nach Anbringung der ersten Schicht und nochmals nach Anbringung der zweiten Schicht unentbehrlich werden, denn im Gegensatz zu Einschichtplatten hatte man bis heute für Doppelschichtplatten noch kein in der Fabrik vor dem Verpacken anwendbares Prüfungsverfahren. Mithin wird also diese photometrische Methode auch einige langersehnte fabrikationstechnische Fortschritte mit sich bringen, und zwar nicht nur für Einschichtplatten, sondern auch für Doppelschichtplatten. Zudem ist mir auch aus eigener Erfahrung bekannt, daß die bis heute in den Fabriken üblich gewesenen Prüfungen, nämlich die Inaugenscheinnahme in durchgehendem

Licht, infolge der Subjektivität und Ermüdungscharakteristik des menschlichen Auges bzw. Augenpaares selbst bei den Einschichtplatten an Verläßlichkeit so außerordentlich viel zu wünschen übrig ließ, daß man sich nicht wundern kann, weshalb ein Betriebsleiter einer Trockenplattenfabrik durchaus keine Gewissensbisse oder geschäftlichen Nackenschläge befürchtete, als er bei Einführung der Doppelschichtplatten beschloß, auf eine Prüfung dieser Platten vor dem Verpacken praktisch ganz und gar zu verzichten, da doch die visuelle Prüfung infolge der doppelten Schichtdicke und der damit verbundenen viel größeren Undurchsichtigkeit von vornherein so gut wie unmöglich war. Ich nehme an, daß auch alle anderen Betriebe ihre Doppelschichtplatten ohne jede eigentliche Prüfung in bezug auf Schichtfehler verpacken und verkaufen.

Die gewerbsmäßige Herstellung und Lieferung der neuen Spezialtrockenplatten und zugehörigen Emulsionskeile, je mit in infrarotem Licht ermittelten Schichtdickenverteilungsdiagrammen, sollte ins Auge gefaßt werden. Es steht zu erwarten, daß das hier mitgeteilte quantitative photographisch-photometrische Verfahren, welches gekennzeichnet ist durch die Anwendung inaktinischen infraroten Lichtes ungefähr zwischen 1000 mμ und 3000 mμ zwecks Ausschaltung der von Schichtdickenschwankungen herrührenden Fehler, sich in mannigfacher Weise von Interesse erweisen wird, — so z. B. für viele aktuelle quantitative spektrophotometrische Probleme, wie quantitative Spektralanalyse, Feinstruktur, Quantenbeziehungen zwischen den Intensitäten der Spektrallinien, allgemeine Emissions-, Reflexions- und Absorptionsphotometrie, Bestimmung von Temperaturen kosmischer Körper usw. Dazu kommen noch unzählige photometrische Probleme auf wissenschaftlichen und industriellen Forschungsgebieten, die meinem Tätigkeitsfelde zu fern liegen, als daß ich mir ein selbständiges Urteil über die Anwendungsaussichten der neuen photometrischen Methode bilden könnte. Ausschlaggebend wird die Methode aber werden für die photographische Präzisionssensitometrie und solche wichtigen Untersuchungen, wie Eberhard-Effekte, Gleichförmigkeitsgrade photographischer Entwicklungsmethoden, ferner zum einfachen Aussortieren fehlerhafter photographischer Platten und Filme zwecks Erzielung möglichst gleichmäßiger Empfindlichkeit besonders für Tonfilm mit photoelektrischer Zelle, Farbenphotographie und Farbenkinematographie, Farbenlithographie, Farbenautotypie, Farbenlichtdruck, Farbentiefdruck (auch Farbenrotationstiefdruck) usw. Bei den letztgenannten graphischen Farbenverfahren wird nämlich durch Ausschaltung

fehlerhaft begossener Platten und Filme die ungemein zeitraubende und kostspielige Vierfarbenretusche (in Amerika bekommt ein Farbenretuschierer drei bis vier Dollar pro Stunde) sowie die Anzahl der Fehlaufnahmen ganz wesentlich herabgedrückt. Nicht zuletzt wird sich die Infrarotlichtmethode aber auch in den photographischen Fabrikationsbetrieben zur Materialprüfung und Produktionskontrolle einführen und wird dadurch direkt zur Verbesserung der in Rede stehenden Materialien und somit zur Förderung eines beträchtlichen Teiles der wissenschaftlichen, technischen und künstlerischen Photographie beitragen.

Zur Theorie des spontanen Positronzerfalls.

Von **E. N. Gapon** in Moskau.

(Eingegangen am 30. Mai 1934.)

In der vorliegenden Arbeit werden die Energiebilanzen bei den Kernumwandlungen von Be und B betrachtet; im besonderen diejenigen, welche von einer Positronemission begleitet sind. Theoretisch sind die Grenzen der kontinuierlichen Spektren der Positrone (für Be und B) und der Elektronen (für Be) berechnet. Es wird gezeigt, daß der Wert der Masse des Neutrons (vorgeschlagen von J. Chadwick) aus der Analyse verschiedener Umwandlungen von Be und B hervorgeht und daß in der Bestimmung der Werte der Masse des Neutrons von I. Curie und F. Joliot aus der positronen und neutronen Umwandlung von B_{10} Ungenauigkeiten vorhanden sind. Der Wert der Neutronenmasse 1,010 geht aus einer genaueren Analyse dieser Umwandlung nicht hervor.

§ 1. Wie früher gezeigt wurde[1]) ist das Grundgesetz, welches die Bildung des Atomkerns reguliert, die Bedingung $N_p \leqq N_n$, wo N_p die Zahl der Protonen, N_n die Zahl der Neutronen ist. Ferner hat bei verschiedenen künstlichen Umwandlungen mit Emission der schweren Teilchen das Gesetz Geltung, nach welchem die Umwandlung möglich ist, wenn sich als ihr Resultat ein stabiler Kern bildet[2]). Dieses Gesetz gilt auch bei Umwandlungen mit Emission leichter Teilchen, weil ihr Endprodukt gleichfalls stabile Kerne sind. Die Erscheinung der Kernumwandlung mit Emission der leichten Teilchen macht die Emission eines beliebigen schweren Teilchens (α-Teilchen, Proton, Neutron) aus einem beliebigen leichten Kern prinzipiell möglich.

Wenn wir die Emission des Protons nach dem Schema[3]):

$$\alpha_m\, p\, n_n + \alpha + W_\alpha = \alpha_{m+1}\, p\, n_n + p + W_p \qquad (1)$$

ansetzen, so sind auch folgende zwei Prozesse möglich:

$$\alpha_m\, p\, n_n + \alpha + W_\alpha = \alpha_{m+1}\, n_n + n + W_n + e^+ + W_{e^+}\ ^4) \qquad (2)$$

$$\alpha_m\, p\, n_n + \alpha + W_\alpha + e^- = \alpha_{m+1}\, n_n + n + W_n + \gamma\ ^5), \qquad (3)$$

---

[1]) E. N. Gapon u. D. D. Iwanenko, Naturwissensch. **20**, 792, 1932. — [2]) E. N. Gapon, ZS. f. Phys. **84**, 520, 1933. — [3]) Wir schließen die Energie des Kernproduktes angesichts ihrer Unbedeutendheit im Verhältnis zu den anderen Größen, nicht in die Gleichung und alle weiteren Berechnungen ein. — [4]) I. Curie u. F. Joliot, Journ. de phys. **4**, 494, 1933. — [5]) I. Curie u. F. Joliot (l. c.) schreiben diese Reaktion ohne Ausstrahlung der γ-Quanten, wodurch sie zu dem unrichtigen Schluß kommen, daß die Energie der Neutronen um $\sim 10^6$ e-Volt größer sein muß als die Energie der Protonen, die bei der Umwandlung des gegebenen Kerns emittiert werden.

wo γ die Quanten der Kern-Annihilation des Positrons und Elektrons ist. Aus den Gleichungen (1), (2) und (3) gehen folgende energetische Verhältnisse hervor:

$$W_p - W_n = h\nu - m_e c^2 - (p-n)c^2 = W_{e^+} + m_e c^2 - (p-n)c^2. \quad (4)$$

Wenn wir den Wert der Masse des Neutrons nach J. Chadwick[1]) annehmen, so haben wir:

$$W_p - W_n = h\nu - 2 m_e c^2 = W_{e^+}. \quad (5)$$

Wir wenden diese Gleichung auf B an und zeigen auch ihre Anwendbarkeit, wodurch nochmals der Wert der Neutronmasse (von J. Chadwick bestimmt) bestätigt wird. Aus der Gleichung (4) geht hervor, daß die γ-Quanten der Kernannihilation größer sind als $2 m_e c^2$; folglich müssen die γ-Quanten der geringeren Energie der Erregung der Kernneutrone zugeschrieben werden.

Bei dem Prozeß der Emission des Neutrons:

$$\alpha_m p_{0,1} n_n + \alpha + W_\alpha = \alpha_{m+1} p_{0,1} n_{n-1} + n + W_n \quad (6)$$

sind auch folgende Prozesse möglich:

$$\alpha_m p_{0,1} n_n + \alpha + W_\alpha = \alpha_{m+1} p_{0,1} n_{n-1} + p + W_p + e^- + W_{e^-} \quad (7)$$

$$\alpha_m p_{0,1} n_n + \alpha + W_\alpha + e^+ = \alpha_{m+1} p_{0,1} n_{n-1} + p + W_p + \gamma. \quad (8)$$

Für diese Umwandlungen haben wir folgende energetische Verhältnisse:

$$W_n - W_p = h\nu - m_e c^2 + (p-n)c^2 = W_{e^-} + m_e c^2 + (p-n)c^2. \quad (9)$$

Wenn wir die Werte der Neutronmasse von J. Chadwick annehmen, erhalten wir:

$$W_n - W_p = h\nu = W_{e^-} + 2 m_e c^2. \quad (10)$$

Betrachten wir jetzt die Prozesse des Zerfalls von Be und B mit Emission der kleinen Teilchen: der Positronen und Elektronen. Bei gleichzeitiger Betrachtung der Umwandlungsprozesse mit Emission der schweren Teilchen ist es möglich, das vollständige Schema der energetischen Verhältnisse beim Zerfall dieser Kerne aufzubauen. Wie kürzlich I. Curie und F. Joliot zeigten, ist die Lebensdauer, von der Ordnung einiger Minuten, bei den instabilen Kernen (N_{13}, Si_{27}, P_{30}) möglich, sie zerfallen dann mit Emission des Positrons[2]). Wenn der Kern mehr Neutronen enthält als dies dem höheren stabilen Isotop entspricht, so ist er β-radioaktiv. Diese Tatsachen sind bei der Analyse der Umwandlung von Be und B ausgenutzt.

§ 2. **Be.** Bei der Bombardierung von Be durch die α-Teilchen des Poloniums ($W_\alpha = 5{,}25 \cdot 10^6$ e-Volt) werden Neutronen mit der Energie: $W'_n = 7{,}8 \cdot 10^6$ e-Volt und $W''_n = 4{,}5 \cdot 10^6$ e-Volt emittiert und γ-Quanten

[1]) J. Chadwick, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 692, 1932. — [2]) I. Curie u. F. Joliot, Journ. de phys. **5**, 153, 1934; Nature **133**, 201, 1934.

mit der Energie $h\nu \sim 5 \cdot 10^6$ e-Volt ausgestrahlt. Wenn wir das Schema nehmen[1]):

$$Be_9 + \alpha + W_\alpha = C_{12} + n + W_n + \gamma, \tag{11}$$

so ist die Bilanz der Reaktion[2]):

Be_9	9,01334	C_{12}	12,00036	
He_4	4,00108	n	1,00670	$W_n + h\nu = 12{,}1 \cdot 10^6$ e-Volt.
W_α	0,00562		13,00706	
	13,02004			

Für die Summe $W_n' + h\nu$ haben wir $12{,}8 \cdot 10^6$ e-Volt. Deshalb kann man annehmen, daß die Neutronen der ersten Gruppe gleichzeitig mit der Strahlung der γ-Quanten ausgestrahlt werden. Wir nehmen jetzt den Prozeß mit Emission des Elektrons und Positrons:

$$Be_9 + \alpha + W_\alpha = C_{12} + n + W_n + e^+ + W_{e^+} + e^- + W_{e^-}, \tag{12}$$

den man sich in zwei aufeinanderfolgenden Stadien vor sich gehend vorstellen muß:

$$Be_9 + \alpha + W_\alpha = B_{12} + n + W_n + e^+ + W_{e^+}. \tag{13}$$

Das sich hierbei bildende Be_{12} erscheint instabil und geht unter Ausstrahlung des Elektrons in C_{12} über:

$$B_{12} = C_{12} + e^- + W_{e^-}. \tag{14}$$

Die Masse von B_{12} kann berechnet werden, da die Masse des Kernneutrons von Bor bekannt und gleich dem Unterschied der Masse von B_{11} und B_{10} ist, folglich ist: $B_{12} = B_{11} + (B_{11} - B_{10})$[3]). Wir nehmen an, daß die Neutronen der zweiten Gruppe sich nach der Kernreaktion (13) bilden, d. h. $W_n'' = 4{,}5 \cdot 10^6$ e-Volt.

Dann finden wir aus der Bilanz der Reaktion (13) die Grenze des kontinuierlichen Spektrums der Positronen, die bei der Bombardierung von Be durch die α-Teilchen emittiert werden:

Be_9	9,01334	B_{12}	12,00520	
He_4	4,00108	n	1,00670	
W_α	0,00562	W_n''	0,00480	$W_{e^+} = 2{,}6 \cdot 10^6$ e-Volt.
	13,02004	e^+	0,00054	
			13,01724	

[1]) Vgl. auch J. Chadwick, Proc. Roy. Soc. London (A) **142**, 1, 1933. — [2]) Bei allen Berechnungen sind die Massen der Atomkerne genommen und nicht die Massen der neutralen Atome, was bedeutend bequemer für die Rechnung ist. — [3]) $B_{10} = 10{,}0135$, $B_{11} = 11{,}0107$, $B_{12} = 2 \cdot 11{,}0107 - 10{,}0135 - 5 \cdot 0{,}00054 = 12{,}0052$.

Aus der Bilanz der Reaktion (14) finden wir die Grenze des kontinuierlichen Spektrums der Elektronen, die bei Bombardierung von Be durch die α-Teilchen ausgestrahlt werden:

$$\begin{array}{llll} B_{12} & 12{,}00520 & C_{12} & 12{,}00036 \\ & & e^- & 0{,}00054 \\ & & & 12{,}00090 \end{array} \qquad W_{e^-} = 4{,}0 \cdot 10^6 \text{ e-Volt}.$$

Auf diese Weise muß die Grenze des kontinuierlichen Spektrums der Elektronen ungefähr um $1{,}4 \cdot 10^6$ e-Volt höher liegen als die Grenze des kontinuierlichen Spektrums der Positronen. Tatsächlich gibt F. Joliot[1]) für die Grenze des Spektrums der Positronen den Wert $2{,}5 \cdot 10^6$ e-Volt und für die Grenze des Spektrums der Elektronen einen höheren Wert als $3{,}0 \cdot 10^6$ e-Volt an. Aus dem Vergleich (11) und (12) geht hervor, daß:

$$W_n' + h\nu = W_n'' + W_{e^+} + W_{e^-} + 2 m_e c^2$$

$$7{,}8 \cdot 10^6 \text{ e-Volt} + 5 \cdot 10^6 \text{ e-Volt} = 4{,}5 \cdot 10^6 \text{ e-Volt} + 2{,}6 \cdot 10^6 \text{ e-Volt} + 4 \cdot 10^6 \text{ e-Volt} + 1 \cdot 10^6 \text{ e-Volt}$$

oder

$$12{,}8 \cdot 10^6 \text{ e-Volt} \sim 12{,}1 \cdot 10^6 \text{ e-Volt}.$$

Also bleibt kein Zweifel daran, daß das energetische Schema der Umwandlung von Be_9 folgendermaßen aussieht:

$$Be_9 + \alpha + W_\alpha\,(5{,}25 \cdot 10^6 \text{ e-Volt}) = C_{12} + \begin{cases} n + W_n'\,(7{,}8 \cdot 10^6 \text{ e-Volt}) + \gamma\,(5 \cdot 10^6 \text{ e-Volt}) \\ n + W_n''\,(4{,}5 \cdot 10^6 \text{ e-Volt}) + W_{e^+}\,(2{,}6 \cdot 10^6 \text{ e-Volt}) \\ \qquad\qquad + W_{e^-}\,(4{,}0 \cdot 10^6 \text{ e-Volt}) + e^+ + e^-. \end{cases}$$

In Übereinstimmung mit dem oben Angeführten kann man hoffen, aus Be_9 bei Einwirkung der α-Teilchen das β-radioaktive Isotop von B_{12} auszuscheiden[2]).

§ 3. **B.** Bei Bombardierung von B durch die α-Teilchen des Poloniums werden die Protonen dreier Gruppen ausgeschieden: $W_p' = 8{,}1 \cdot 10^6$ e-Volt, $W_p'' = 5{,}4 \cdot 10^6$ e-Volt, $W_p''' = 3{,}9 \cdot 10^6$ e-Volt, die Neutronen mit der Energie $W_n = 3{,}3 \cdot 10^6$ e-Volt, die γ-Quanten mit der Energie $h\nu \sim 3 \cdot 10^6$ e-Volt und die Positronen mit der obersten Energiegrenze $W_{e^+} = 1{,}5 \cdot 10^6$ e-Volt. Die dritte Gruppe der Protonen schließen wir aus der Betrachtung aus, da sie sich als Resultat der Umwandlung bildet, ohne daß das α-Teilchen vom Kern eingefangen wird. Ferner werden die Protonen ausschließlich aus dem Isotop B_{10} ausgeschleudert, die Neutronen sowohl

[1]) F. Joliot, Bericht auf der Kernkonferenz in Leningrad, September 1933; siehe Berichte dieser Konferenz. — [2]) Obgleich I. Curie u. F. Joliot (l. c.) dies verneinend beantworten; es ist möglich, daß die Lebensdauer von B_{12} so gering ist, so daß die Ausscheidung von B_{12} unmöglich ist.

aus dem Isotop B_{10} als auch aus dem Isotop B_{11}. Betrachten wir vorerst das Schema, welches schon J. Chadwick analysiert hat und aus welchem er den Wert der Neutronenmasse abgeleitet hat:

$$B_{11} + \alpha + W_\alpha = N_{14} + n + W'_n. \tag{15}$$

Für diese Reaktion haben wir:

B_{11}	11,00800	N_{14}	14,00422	
He_4	4,00108	n	1,00670	$W'_n = 3{,}5 \cdot 10^6$ e-Volt.
$W\alpha$	0,00562		15,01092	
	15,01470			

Der Wert W'_n entspricht dem oben angeführten Wert $3{,}3 \cdot 10^6$ e-Volt.

Ebenso können wir für die beiden ersten Gruppen der Protonen nach W. Bothe[1]) folgende Gleichungen schreiben:

$$B_{10} + \alpha + W_\alpha = C_{13} + p + W'_p \tag{16}$$

$$B_{10} + \alpha + W_\alpha = C_{13} + p + W''_p + \gamma_1, \tag{17}$$

oder

$$h\nu = W'_p - W''_p = 8{,}1 \cdot 10^6 \text{ e-Volt} - 5{,}4 \cdot 10^6 \text{ e-Volt} = 2{,}7 \cdot 10^6 \text{ e-Volt}.$$

Die auf diese Weise bestimmte Energie der γ-Quanten fällt der Größenordnung nach mit dem Experimentalwert zusammen.

Betrachten wir jetzt den Prozeß der Umwandlung mit Emission des Neutrons und Positrons, wobei wir zulassen, daß der Prozeß der Umwandlung nach den Schemata (2) und (3) vor sich geht:

$$B_{10} + \alpha + W_\alpha = C_{13} + n + W''_n + e^+ + W_{e^+} \tag{18}$$

$$B_{10} + \alpha + W_\alpha + e^- = C_{13} + n + W'''_n + \gamma \tag{19}$$

Wenn wir den Umwandlungen B_{10} die Gleichung (5) zuordnen, müssen wir nach den Schemata (1), (2) und (3) folgende Gleichung erhalten:

$$W_p - W_n = h\nu - 2\,m_e c^2 = W_{e^+}.$$

Wenn wir die zweite Gruppe der Protonen nehmen, so haben wir:

$$\left.\begin{aligned} W''_p - W_n &= 5{,}4 \cdot 10^6 \text{ e-Volt} - 3{,}3 \cdot 10^6 \text{ e-Volt} = 2{,}1 \cdot 10^6 \text{ e-Volt} \\ h\nu - 2\,m_e c^2 &= 3 \cdot 10^6 \text{ e-Volt} - 1 \cdot 10^6 \text{ e-Volt} = 2{,}0 \cdot 10^6 \text{ e-Volt} \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

d.h. völlige Bestätigung der Gleichung (5). Deshalb muß nach der Gleichung (5) die obere Grenze der Energie der Positronen, die bei der Bombardierung von B_{10} ausgestrahlt werden, von der Ordnung $2 \cdot 10^6$ e-Volt sein. Tatsächlich haben I. Curie und F. Joliot (l. c.) die obere Grenze der Energie der Positronen gleich $1{,}5 \cdot 10^6$ e-Volt gefunden. Deshalb müssen wir annehmen, daß die Ausstrahlung der γ-Strahlen von Bor sowohl mit dem Vorhandensein zweier Gruppen von Protonen, als auch mit dem Vorhandensein der Kern-

[1]) W. Bothe, Naturwissensch. **21**, 825, 1933.

annihilation des Positrons und Elektrons bei Emission des Neutrons verbunden ist, wobei zufällig die Energie der γ-Quanten, die bei diesen verschiedenen Prozessen ausgeschieden werden, ungefähr dieselbe ist. Wir werden auch zeigen, daß zufällig die Energie der Neutronen, die bei der Reaktion (15) ausgeschieden werden, von derselben Größenordnung wie die Energie der Neutronen ist, die bei den Reaktionen (18) und (19) ausgestrahlt werden.

Aus dem Verhältnis (20) geht hervor, daß die Emission des Neutrons mit der Ausstrahlung des Positrons oder der Einfangung des Elektrons — der Emission des Protons mit Energie $5{,}4 \cdot 10^6$ e-Volt gleichgestellt werden muß, wonach der Kern C_{13} in erregtem Zustande bleibt und unter Ausstrahlung von γ-Quanten in den normalen Zustand übergeht. Folglich ist die Umwandlung mit Emission des Neutrons von γ-Strahlung begleitet und die Gleichungen (18) und (19) müssen jetzt folgendermaßen umgeschrieben werden:

$$B_{10} + \alpha + W_a = C_{13} + n + W_n'' + e^+ + W_{e^+} + \gamma_2 \qquad (21)$$

$$B_{10} + \alpha + W_a + e^- = C_{13} + n + W_n''' + \gamma_2 + \gamma_3 \qquad (22)$$

wo γ_2 die γ-Quanten beim Übergang von $N_{13}^* \to N_{13}$ ist, γ_3 die γ-Quanten der Kernannihilation. Prüfen wir die Gleichung (2) erst summarisch, ohne sie in einzelne Stadien zu zerlegen:

B_{10}	10,01080	C_{13}	13,00126
He_4	4,00108	n	1,00670
W_a	0,00562	e^+	0,00054
	14,01750		14,00850

$$W_n'' + W_{e^+} + h\nu = 8{,}4 \cdot 10^6 \text{ e-Volt.}$$

Die experimental ermittelte Summe ist $W_n'' + W_{e^+} + h\nu = 7{,}8 \cdot 10^6$ e-Volt. *Diese Berechnung zeigt erstens die Richtigkeit von J. Chadwicks Wert der Neutronmasse und zweitens deckt sie die Unrichtigkeit der Berechnung für die Neutronmasse von I. Curie und F. Joliot, auf welche sie auf Grund der Analyse dieses Prozesses ausführten.* Tatsächlich erhalten wir, wenn wir die Ausstrahlung der γ-Quanten bei dem Prozeß (21) nicht in die Berechnung einbeziehen, für die Neutronmasse den Wert $\sim 1{,}010$, der von I. Curie und F. Joliot[1]) vorgeschlagen ist. Bei der Berechnung war von uns der experimentale Wert W_{e^+} benutzt, man kann jetzt schon behaupten, daß der Wert der Neutronmasse 1,010 nicht aus der Analyse des Prozesses (21) hervorgeht.

Bis jetzt haben wir die Neutronenumwandlung von B_{10} nach dem Schema (21) summarisch betrachtet. Man kann bei Zergliederung des Prozesses (21) zeigen, daß die Energie der γ-Quanten und die obere Grenze

[1]) I. Curie u. F. Joliot, Nature **133**, 721, 1934.

der Positronenenergie theoretisch berechnet werden kann. Aus der Arbeit von I. Curie und F. Joliot ist bekannt, daß die Positron-Neutron-Umwandlung in zwei Stufen durch den instabilen Kern N_{13} vor sich geht, dessen Lebensdauer von der Ordnung von 14 Minuten ist. Weil der Gruppe der Neutronen, welche nach (20) bei der Positron-Neutron-Umwandlung emittiert werden, die Gruppe der Protonen mit der Energie $5{,}4 \cdot 10^6$ e-Volt gleichgestellt werden muß, so bleibt bei dieser Umwandlung der Kern N_{13} erregt. Der Übergang zum normalen Zustand geht bei Ausstrahlung von γ-Quanten vor sich. Deshalb muß das erste Stadium durch folgende Gleichung wiedergegeben werden:

$$B_{10} + \alpha + W_\alpha = N_{13} + n + W_n + \gamma_2. \tag{23}$$

Das zweite Stadium durch die Gleichung:

$$N_{13} = C_{13} + e^+ + W_{e^+}. \tag{24}$$

Für die Masse N_{13} nehmen wir den Wert 13,008 analog 14,008 an. Die Bilanz des Prozesses (23) ist folgende:

B_{10}	10,01080	N_{13}	13,00422	
He_4	4,00108	n	1,00670	$W_n'' + h\nu_2 = 6{,}2 \cdot 10^6$ e-Volt.
W_α	0,00562		14,01092	
	14,01750			

Die Summe ist $W_n + h\nu = 6{,}3 \cdot 10^6$ e-Volt, d. h. theoretisch und experimental fallen die Größen zusammen.

Für den Prozeß (24) haben wir folgende Bilanz:

N_{13}	13,00422	C_{13}	13,00126	
		e^+	0,00054	$W_{e^+} = 2{,}2 \cdot 10^6$ e-Volt.
			13,00180	

Dieser Wert fällt mit dem aus der einfachen Gleichung ermittelten Wert W_{e^+} zusammen, in Übereinstimmung mit den Verhältnissen (5). Bemerken wir letzten Endes, daß die γ-Quanten nach (21) von dem positronen Zerfall N_{13} ausgestrahlt werden, so muß folglich der positrone Zerfall des reinen N_{13} nicht von γ-Strahlung begleitet sein und die γ-Quanten müssen dem Übergang von $N_{13}^* \to N_{13}$ zugeschrieben werden.

Jetzt bleibt uns die neutrone Umwandlung B_{10} zu betrachten, welche von der Kernannihilation des Positrons und Elektrons begleitet ist. Dieser Prozeß geht in zwei Stufen vor sich, wobei bei der Umwandlung (22) zwei γ-Quanten emittiert werden: eine als Resultat der Annihilation, die andere bei dem Übergang des erregten Kerns N_{13} in den normalen Zustand:

$$B_{10} + \alpha + W_\alpha = N_{13}^* + n + W_n''' \tag{25}$$

$$N_{13}^* = N_{13} + \gamma_2 \tag{26}$$

$$N_{13} + e^- = C_{13} + \gamma_3 \tag{27}$$

Deshalb haben wir im gegebenen Fall folgende Umwandlungsbilanz:

B_{10}	10,01080	C_{13}	13,00126
He_4	4,00108	n	1,00670
W_a	0,00562		14,00796
e^-	0,00054		
	14,01804		

$$W_n''' + h\nu_2 + h\nu_3 = 9{,}3 \cdot 10^6 \text{ e-Volt.}$$

Da $W_n = 3{,}3 \cdot 10^6$ e-Volt ist, so ist $h\nu_2 + h\nu_3 = 6 \cdot 10^6$ e-Volt, d. h. gleich der verdoppelten Größe der beobachteten γ-Quanten.

Also zeigt die Betrachtung der Umwandlung von Bor, daß die Neutrone bei drei verschiedenen Prozessen (15), (21) und (22) emittiert werden, wobei sie drei Gruppen bilden mit Energien, die bei $3{,}3 \cdot 10^6$ e-Volt liegen, weshalb sie experimental nicht unterschieden werden können; γ-Quanten bilden sich mindestens bei drei Prozessen (17), (21) und (22), wobei ihre Energiewerte gleichfalls nahe bei $3{,}0 \cdot 10^6$ e-Volt liegen.

Auf Grund des oben Ausgeführten kann man folgendes Schema für die Bor-Umwandlung geben:

$$B_{11} + \alpha + W_a'(5{,}25 \cdot 10^6 \text{ e-Volt}) = N_{14} + n + W_n'(3{,}5 \cdot 10^6 \text{ e-Volt})$$

$$B_{10} + \alpha + W_a(5{,}25 \cdot 10^6 \text{ e-Volt})$$

$$= C_{13} + \begin{cases} p + W_p'(8{,}1 \cdot 10^6 \text{ e-Volt}) \\ p + W_p''(5{,}4 \cdot 10^6 \text{ e-Volt}) + \gamma_1(2{,}7 \cdot 10^6 \text{ e-Volt}) \\ n + W_n''(3{,}3 \cdot 10^6 \text{ e-Volt}) + e^+ + W_{e^+}(2{,}1 \cdot 10^6 \text{ e-Volt}) \\ \qquad + \gamma_2(3 \cdot 10^6 \text{ e-Volt}). \end{cases}$$

$$B_{10} + \alpha + W_a(5{,}25 \cdot 10^6 \text{ e-Volt}) + e^- = C_{13} + n$$
$$+ W_n'''(3{,}3 \cdot 10^6 \text{ e-Volt}) + \gamma_2(3{,}0 \cdot 10^6 \text{ e-Volt}) + \gamma_3(3{,}0 \cdot 10^6 \text{ e-Volt}).$$

Folglich ist:

$$W_n' \sim W_n'' \sim W_n''' \sim 3{,}3 \cdot 10^6 \text{ e-Volt}$$
$$\gamma_1 \sim \gamma_2 \sim \gamma_3 \sim 3{,}0 \cdot 10^6 \text{ e-Volt}$$
$$W_{e^+} \sim 2{,}1 \cdot 10^6 \text{ e-Volt.}$$

§ 4. In dieser Arbeit waren bei dem Aufbau der Umwandlungsschemata Be_9 und B_{10}, B_{11} die Neutronenmassen nach J. Chadwick angenommen. Da die hier gestellte Aufgabe zur Zufriedenheit gelöst ist, so ist damit auch ein Argument zugunsten des von J. Chadwick vorgeschlagenen Wertes der Masse des Neutrons gegeben.

Zur Strukturempfindlichkeit des Tieftemperatur-Ionenleitvermögens von Steinsalzkristallen.

Von **Martin Kassel** in Halle a. d. S.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juni 1934.)

Es wurde das Tieftemperatur-Ionenleitvermögen von Steinsalzkristallen verschiedener Herkunft und verschiedener thermischer und mechanischer Vorbehandlung untersucht. Die systematischen Veränderungen des wahren und des Dauerleitvermögens nach vorhergehender Temperung bzw. plastischer Verformung werden mit deren Einfluß auf andere strukturempfindliche Eigenschaften der Steinsalzkristalle verglichen und daraus Schlüsse auf den Mechanismus des Tieftemperaturleitvermögens gezogen.

§ 1. Einleitung. Bei der Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit von isolierenden Ionenkristallen ist für tiefere Temperaturen die Unterscheidung des „wahren Leitvermögens" k_w von dem „Dauerleitvermögen" k_d notwendig (Fig. 1). Das erstere kennzeichnet den Zustand des Kristalls in dem Augenblick, in dem eine elektrische Spannung an ihn gelegt wird. Durch die Elektrolyse wird dann bei tieferen Temperaturen in dem Kristall eine „Gegenspannung" P aufgebaut, die zeitlich monoton wächst und einen temperatur- und feldstärkeabhängigen Sättigungswert P_d erreicht. Die (reversible) Ausbildung der Gegenspannung kommt einer Verkleinerung des resultierenden wirksamen Feldes gleich und täuscht eine Abnahme der Leitfähigkeit bis zum Sättigungswert des Dauerleitvermögens

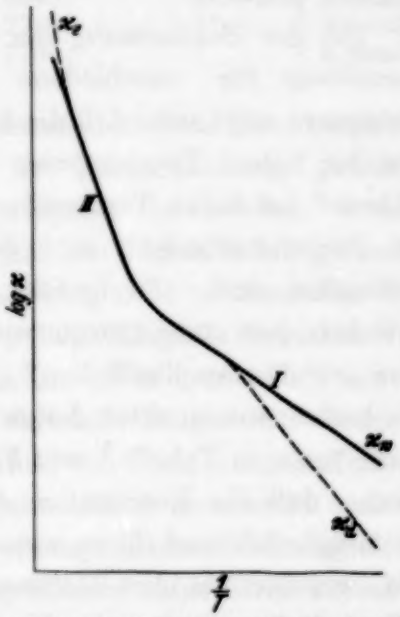


Fig. 1. Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Ionenleitvermögens von Salzkristallen. *I* Tieftemperaturgebiet, *II* Hochtemperaturgebiet, k_w wahres Leitvermögen, k_d Dauerleitvermögen, k_e Anstieg durch Mitleitung eutektischer Schmelzen bei unreinem Kristallmaterial.

$$k_d = \frac{I_d}{V} \qquad (1)$$

(I_d = Dauerstrom, V = Spannung) vor. Das wahre Leitvermögen berechnet sich aus den genannten Größen durch die Formel

$$k_w = \frac{I_d}{V - P_d}. \qquad (2)$$

Die Gegenspannungsbildung ist auf einen Temperaturbereich beschränkt, dessen obere Grenze von der Kristallart abhängt. Die Temperaturabhängigkeit des wahren spezifischen Leitvermögens der Ionenkristalle ist im allgemeinen durch eine mehrgliedrige van'tHoffsche Formel

$$k_w = A_1 e^{-\frac{B_1}{T}} + A_2 \cdot e^{-\frac{B_2}{T}} (+ \cdots) \tag{3}$$

darstellbar[1]), worin A und B Konstanten bedeuten. Soweit das Dauerleitvermögen vom wahren Leitvermögen verschieden ist, kann es wenigstens bis zur asymptotischen Einmündung in das wahre Leitvermögen meist durch einfache Exponentialausdrücke

$$k_d = A_1^* \cdot e^{-\frac{B_1^*}{T}} \tag{4}$$

wiedergegeben werden, die dann nur die Bedeutung von Interpolationsformeln besitzen.

Bei der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des wahren Leitvermögens für verschiedene und verschieden vorbehandelte Kristallexemplare zeigt sich, daß die logarithmischen Leitfähigkeitskurven (Fig. 1) nur bei hohen Temperaturen miteinander befriedigend übereinstimmen, während bei tiefen Temperaturen Unterschiede im wahren Leitvermögen, im Dauerleitvermögen und daher auch in der Gegenspannungsbildung vorhanden sind. Es besteht demnach eine qualitative Verschiedenheit zwischen dem „strukturunempfindlichen" „Hochtemperatur"-Gebiet und dem „strukturempfindlichen" „Tieftemperatur"-Bereich[1]). Für den bisher am besten untersuchten festen Ionenleiter — das Steinsalz — sind diese Verhältnisse in Tabelle 1 und Fig. 2 näher gekennzeichnet. Man entnimmt daraus, daß die Konstanten A_2 und B_2 des Hochtemperaturgliedes der Leitfähigkeitsformel (3) im wesentlichen als Materialkonstanten aufzufassen sind, wogegen für das Tieftemperaturglied B_1 und insbesondere A_1 von Fall zu Fall veränderliche Werte besitzen.

§ 2. Aufgabe. Die angeführten Belege für die Strukturempfindlichkeit des Tieftemperaturleitvermögens des Steinsalzes beziehen sich auf Messungen an verschiedenen Materialproben. Aus der Leitfähigkeitsverschiedenheit von gepreßten Pastillen und Einkristallen ist die Bedeutung der Unvollkommenheit des Kristallbaues für die Ionenleitung schon früher vielfach hervorgehoben worden[2]). Insbesondere mußten Leitfähigkeitsunterschiede

[1]) Vgl. A. Smekal, Handb. d. Phys., 2. Aufl., Bd. XXIV/2, Kap. 5, Ziff. 18. — [2]) G. v. Hevesy, ZS. f. Phys. **10**, 80, 1922; G. Tammann u. G. Veszi, ZS. f. anorgan. Chem. **150**, 355, 1926.

Tabelle 1.

Konstanten der van'tHoffschen Formeln des spezifischen Leitvermögens von NaCl.

Messungen von	Dauerleitvermögen		Wahres Leitvermögen				Bemerkungen
	A_1^*	B_1^*	A_1	B_1	A_2	B_2	
Phipps, Lansing und Cooke	0,042	10 300			$3{,}5 \cdot 10^6$	23 600	Kristall
	0,062	10 300			$3{,}5 \cdot 10^6$	23 600	Pastille
Tammann und Veszi					$2{,}2 \cdot 10^6$	23 600	Kristall
	0,8	10 300			$2{,}5 \cdot 10^6$	23 600	Pastille
Benrath und Wainoff					$2{,}3 \cdot 10^6$	23 600	Pastille
von Rautenfeld .					$1{,}9 \cdot 10^6$	23 600	Kristall
von Seelen . . .	0,055	10 300			$3{,}5 \cdot 10^6$	23 600	Kristall
Hochberg und Walter[1]) . . .			0,0925	8740	$10{,}3 \cdot 10^6$	24 600	Kristall
Quittner[2]) . . .	0,0296	10 400	0,00114	8440			Kristall
	0,00135	9 140	0,00156	7780			Kristall
	0,0335	10 400	0,00252	7780			Kristall

zwischen verschiedenen Einkristallen mit Verschiedenheiten ihrer Baufehler (Reinheit, mechanische Vollkommenheit) in Zusammenhang gebracht werden. Im Anschluß daran entsteht die Aufgabe, festzustellen, ob eine Beeinflussung des Leitvermögens auch am gleichen Kristallstück gefunden werden kann, etwa durch thermische Behandlung oder mechanische Verformung des Kristallmaterials. Die durch solche Eingriffe bewirkte Veränderung und Vermehrung der Kristallbaufehler ist in letzter Zeit mittels der photochemischen Eigenschaften der Salzkristalle klargestellt worden[3]).

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluß von Temperung und plastischer Verformung von Steinsalzkristallen systematisch untersucht und der Mechanismus der strukturempfindlichen Tieftemperaturionenleitung durch Verknüpfung mit den photochemischen Ergebnissen aufzuklären versucht. Anstatt das wahre Leitvermögen durch gleichzeitige Messung von Dauerleitvermögen und Gegenspannungen festzulegen[4]), haben wir uns in der vorliegenden Arbeit auf Steinsalzkristalle beschränkt, bei denen das Tieftemperaturleitvermögen ein gegenspannungsfreies Temperaturgebiet besitzt (Fig. 1). Die bei tieferen Temperaturen auftretenden Gegenspannungen konnten nach Gleichung (1) und (2) aus den gemessenen Dauerleitvermögen

[1]) Von A. Smekal berichtigte Konstantenwerte. — [2]) Nur Tieftemperatur-Leitfähigkeitsmessungen. Spaltstücke IX, XI und X vom gleichen, verformungsfrei gewachsenen Kristall aus Bochnia, getempert durch 14 Stunden bei 200° C (IX, XI) bzw. 110° C (X). — [3]) H. J. Schröder, ZS. f. Phys. **76**, 608, 1932. — [4]) O. Beran u. F. Quittner, ebenda **64**, 760, 1930.

und den durch logarithmisch-lineare Extrapolation[1]) gewonnenen wahren Leitvermögen abgeleitet werden, wodurch die mühsame direkte Bestimmung der Gegenspannungen[2]) entbehrlich wurde. Da strukturempfindliche Leitvermögen der erforderlichen Beschaffenheit, auch nach Vorbehandlung

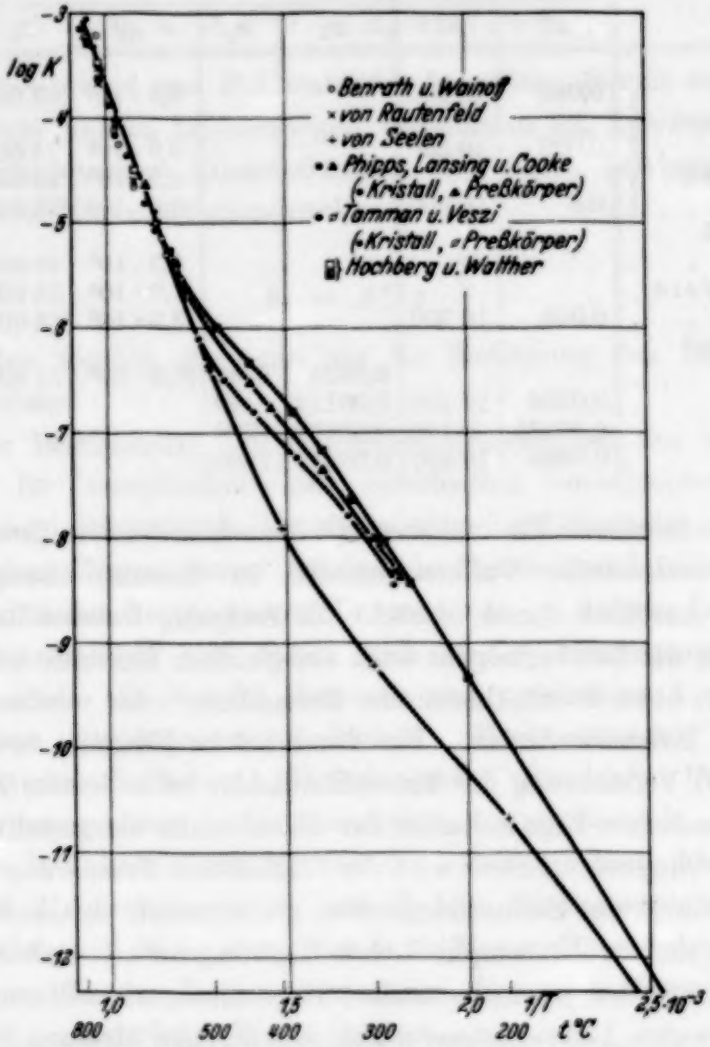


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit des Ionenleitvermögens von Steinsalzkristallen verschiedener Herkunft nach älteren Messungen. Im Tieftemperaturgebiet strukturempfindlich, im Hochtemperaturgebiet strukturunempfindlich.

des Kristallmaterials, keineswegs bei beliebigen Steinsalzarten vorkommen, galt es weiter, in dieser Hinsicht geeignetes Material ausfindig zu machen.

An Stichproben haben F. Quittner und A. Smekal[3]) bereits nachweisen können, daß eine thermische und mechanische Beeinflussung des Kristallmaterials die Dauerleitfähigkeit des Steinsalzes ändert; Beran und

[1]) A. Smekal, ZS. f. Phys. **56**, 579, 1929, § 5. — [2]) Siehe Note 4, S. 289. — [3]) F. Quittner u. A. Smekal, ZS. f. phys. Chem. (B) **3**, 162, 1929.

Quittner haben das gleiche für das wahre Leitvermögen gezeigt[1]). Unabhängig davon haben auch Z. Gyulai und D. Hartly die Beeinflussung des Dauerleitvermögens durch mechanische Verformung aufgefunden und durch Druckversuche an vielkristallinem Material indirekt gezeigt, daß sie sich mit auf das wahre Leitvermögen erstrecken muß[2]).

§ 3. Meßverfahren und Meßgenauigkeit. Alle Messungen des elektrischen Leitvermögens geschahen mit Gleichspannung von 200 Volt (Anodenbatterie). Da die Widerstandsbestimmung in einem Temperaturbereich von Zimmertemperatur bis 500° C die Messung von Strömen von 10^{-15} bis 10^{-3} Amp. erforderte, wurde die Strommessung bei tiefsten Temperaturen durch Aufladung eines Dolezalek-Quadrantelektrometers vorgenommen, bei höheren Temperaturen wurden dem Elektrometer bekannte Widerstände der Größenordnung 10^9 bis 10^2 Ohm parallel geschaltet und der Spannungsabfall über diese Widerstände gemessen; für mittlere Stromstärken fand ein Siemens-Röhrenvoltmeter Verwendung. Während der Messung befand sich die Kristallplatte in mittlerer Höhe eines elektrischen Ofens von sehr großer Wärmekapazität. Der Temperaturmessung dienten Präzisionsquecksilberthermometer mit $^1/_5$ Grad-Einteilung bis 300° C und $^1/_2$ Grad-Einteilung bis 500° C.

Die Frage des Elektrodenmaterials bereitete insofern Schwierigkeiten, als auf den Kristall aufgestäubte oder aufgedampfte Metallelektroden nicht verwendet werden durften, wenn ein Hineindiffundieren von Elektrodenmaterial in das Kristallinnere bei den höchsten Temperaturen der Wärmevorbehandlung (700 bis 800° C) vermieden werden sollte. Als Elektroden dienten mit Hilfe einer schnell trocknenden kolloidalen Graphitlösung aufgestrichene Graphitbeläge, die nach jeder Temperung wegen Verbrennung erneuert werden mußten. Daß tatsächlich während des Temperns kein Eindiffundieren des Graphits in den Kristall stattfand, wurde durch besondere Versuche nachgewiesen. Der Oberflächenschutzring wurde am äußersten Rande der Kristallplatte angebracht und ebenfalls mit Graphit hergestellt.

Wegen des häufigen Wechsels von Meßmethoden und -bereichen wurde einer gründlichen Kenntnis der Meßgenauigkeit in dem hier untersuchten Temperaturbereich (20 bis 500° C) besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Bei höheren Temperaturen war die Meßgenauigkeit ausschließlich durch die

---

[1]) O. Beran u. F. Quittner, a. a. O.; F. Quittner, ZS. f. Phys. **68**, 796, 1931. — [2]) Z. Gyulai u. D. Hartly, ZS. f. Phys. **51**, 378, 1928; Z. Gyulai, ebenda **78**, 630, 1931; vgl. ferner A. W. Stepanow, Phys. ZS. d. Sowjetunion **4**, 609, 1933.

Ungenauigkeit der Temperaturmessung bestimmt und betrug etwa 1%. Bei tiefen Temperaturen stieg sie bis auf höchstens 2% an. Eine weitere Erhöhung der Meßgenauigkeit erschien nicht erforderlich, da angesichts der bedeutenden Strukturempfindlichkeit des Tieftemperaturleitvermögens genauere Absolutbestimmungen keinen weiteren Aufschluß bringen konnten. Im gegenspannungsfreien Temperaturgebiet des Tieftemperaturleitvermögens (Fig. 1) wurden die Messungen gehäuft, um eine sichere Extrapolation der Leitfähigkeitskurven zur Bestimmung des wahren Leitvermögens auch bei tiefen Temperaturen zu ermöglichen.

§ 4. Kristallmaterial. Eine Übersicht über die benutzten Kristallarten und ihre Eigenschaften gibt Tabelle 2. Die in den Kristallen enthaltenen Fremdstoffbeimengungen wurden nicht gesondert bestimmt und waren nur für das reinste Ausgangsmaterial der Schmelzflußkristalle im einzelnen

Tabelle 2.

Eigenschaften des benutzten Kristallmaterials.

Kristallmaterial Herkunft Nummer	Mechanische und optische Beschaffenheit	Spezifisches elektrisches Dauerleitvermögen in $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ bei		Streckgrenze in g/mm²	Mittlere Zerreißgrenze in g/mm²
		50° C	140° C		
Bochnia Nr. 1	Im Hohlraum frei von Gebirgsdruck aufgewachsene Einkristalle, optisch vollkommen	$5{,}00 \cdot 10^{-15}$	$4{,}30 \cdot 10^{-12}$	70 ± 1	217 ± 14
Wieliczka Nr. 2 I		$3{,}33 \cdot 10^{-15}$	$3{,}22 \cdot 10^{-12}$	$94 \pm 3{,}2$	160 ± 16
Wieliczka Nr. 2 B	Stark verformt, optisch unvollkommen	$1{,}95 \cdot 10^{-15}$	$2{,}30 \cdot 10^{-12}$	~ 205	242 ± 18
Staßfurt Nr. 13	Stark verformt, optisch vollkommen	$\sim 2 \cdot 10^{-19}$	$1{,}0 \cdot 10^{-14}$	1120 ± 35	1250 ± 100
Hallein Nr. 14	Optisch vollkommen	$1{,}00 \cdot 10^{-14}$	$2{,}20 \cdot 10^{-11}$		
Schmelzfluß De Haen 186 Nr. S 1	Mechanisch und optisch vollkommen	$8 \cdot 10^{-15}$	$2 \cdot 10^{-11}$	149 ± 3	221 ± 7
Schmelzfluß De Haen 196 Nr. S 2		$1 \cdot 10^{-15}$	$5{,}5 \cdot 10^{-12}$	$128 \pm 2{,}2$	192 ± 8

bekannt. Eine Vorstellung von der Mannigfaltigkeit der in Betracht kommenden Beimengungen geben die Analysenscheine der als Ausgangsmaterial zur Herstellung der Schmelzflußkristalle benutzten reinsten De Haen-Präparate[1]) (Gesamtbeimengungen etwa 0,01 Mol-%). Eine für das Folgende wichtige, in allen natürlichen Salzen vorkommende Fremdsubstanz ist das Blei, von dem allerdings höchstens 0,001 Mol-% als vorhanden anzunehmen sind[2]); der eutektische Schmelzpunkt (411° C) des Systems $PbCl_2$ + NaCl liegt noch innerhalb des untersuchten Temperaturgebiets[3]).

Zur Kennzeichnung der elektrischen Inhomogenität der benutzten Kristallarten sind in Tabelle 3 einige spezifische Dauerleitvermögen unbehandelter Spaltstücke der Kristallarten Nr. 2 I (Wieliczka) und Nr. 13 (Staßfurt) mitgeteilt. Die gefundenen Leitfähigkeitsunterschiede der natürlichen Kristalle beruhen voraussichtlich auf Reinheitsunterschieden, deren Einfluß bei den aus der Schmelze gezogenen synthetischen Kristallen jedenfalls sehr deutlich in Erscheinung tritt. Tabelle 4 gibt dafür einige Proben, aus denen einerseits gute Reproduzierbarkeit des Dauerleitvermögens (De Haen 186), andererseits aber auch eine deutliche Abhängigkeit von der Schichttiefe in der Schmelzflußkristallbirne entnommen werden kann.

Tabelle 3.

Spezifische Dauerleitvermögen unbehandelter Kristalle in $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Kristallmaterial	Spaltstück Nummer	Meßtemperatur 25°	50°	140°	250°
Wieliczka Nr. 2 I	W_1	$1{,}75 \cdot 10^{-16}$	$4{,}45 \cdot 10^{-15}$	$4{,}30 \cdot 10^{-12}$	—
	W_2	—	—	$2{,}75 \cdot 10^{-12}$	$1{,}55 \cdot 10^{-10}$
	W_3	$1{,}45 \cdot 10^{-16}$	$2{,}78 \cdot 10^{-15}$	$2{,}85 \cdot 10^{-12}$	—
	W_4	—	—	$3{,}35 \cdot 10^{-12}$	$2{,}85 \cdot 10^{-10}$
	W_5	$1{,}85 \cdot 10^{-16}$	$3{,}50 \cdot 10^{-15}$	$3{,}55 \cdot 10^{-12}$	$2{,}65 \cdot 10^{-10}$
	W_6	—	—		$3{,}90 \cdot 10^{-10}$
	W_7	—	—	$2{,}65 \cdot 10^{-12}$	—
	W_8	$1{,}77 \cdot 10^{-16}$	$2{,}60 \cdot 10^{-15}$	$3{,}10 \cdot 10^{-12}$	—
Staßfurt Nr. 13	St_1	—	—	$10{,}30 \cdot 10^{-15}$	—
	St_2	—	—	$41{,}00 \cdot 10^{-15}$	—
	St_3	—	—	$8{,}50 \cdot 10^{-15}$	—
	St_4	—	—	$7{,}30 \cdot 10^{-15}$	—
	St_5	—	—	$9{,}50 \cdot 10^{-15}$	—

[1]) Vergleiche die bei A. Edner (ZS. f. Phys. **73**, 623, 1932) und H. Schönfeld (ebenda **75**, 442, 1932) angeführten Analysenscheine. — [2]) O. Hahn, Berl. Ber. 1932, II, S. 2. — [3]) Weitere allenfalls in Betracht kommende eutektische Schmelzpunkte liegen bei 430° C ($MgCl_2$) und 298° C ($NaNO_3$).

Tabelle 4.

Konstanten einer eingliedrigen van't Hoffschen Formel (4) für die Temperaturabhängigkeit des Dauerleitvermögens zwischen 50 und 150° C von ungetemperten Schmelzflußkristallen.

Ausgangsmaterial	Entfernung der Kristallplatte vom oberen Ende der Schmelzflußkristallbirne in Millimetern	A^*	B^*
De Haen 196	11	115	12 600
	17	166	12 900
	21	178	13 000
	34	282	13 300
	44	282	13 300
	52	380	13 350
De Haen 196	7	69	12 600
	22	209	13 100
	40	1053	14 000
	43	6300	14 950
De Haen 186	—	16	11 200
	—	17	11 150
	—	30	11 800

Eine wahrscheinlich auf Verschiedenheiten innerhalb der gleichen Kristallprobe beruhende Eigenschaft sämtlicher untersuchter Kristallarten ergab sich beim Erwärmen auf mehr als 200° C und besteht darin, daß in den Kristallen, ohne daß jemals Spannungen an ihnen lagen, elektrische Ströme auftreten. Neumann[1]) fand diesen Effekt bereits an Bernstein, Schwefel und Paraffin und deutete ihn ohne besondere Untersuchung als elektrische Umlagerung im Inneren des Materials bei höherer Temperatur. Die Versuche am Steinsalz zeigten, daß tatsächlich eine Stromquelle innerhalb des Kristallvolumens vorliegt, mit dem reziproken Kristallwiderstand als innerer Ableitung und mit steigender Ergiebigkeit bei wachsender Temperatur. Außer bei NaCl wurde dies auch an Glas festgestellt, wo indes bei höherer Temperatur die Ergiebigkeit mit der Zeit langsam gegen Null abnimmt, so daß anzunehmen ist, daß im Laufe einiger Stunden ein thermisch-elektrischer Gleichgewichtszustand erreicht wird. Bei Steinsalz ist die zeitliche Abnahme so gering, daß dieser Zustand z. B. bei einer 5 mm dicken Platte innerhalb einiger Stunden nicht erreicht werden konnte. Die Größenordnung dieser Thermoströme ist so gering, daß sie stets um mehrere Zehnerpotenzen unterhalb der für die Leitfähigkeitsmessungen benutzten Ohmschen Ströme lag.

[1]) H. Neumann, ZS. f. Phys. **45**, 735, 1927.

§ 5. Vorbehandlung des Kristallmaterials. Abgesehen von den später gesondert behandelten Verformungsversuchen, war eine systematische Untersuchung des Einflusses von thermischer und elektrischer Vorbehandlung des Kristallmaterials erforderlich. Zur Vermeidung der Verformung durch Spalten sollten die Kristallproben ursprünglich in Form möglichst großer Blöcke untersucht werden. Es zeigte sich jedoch, daß Wärmebehandlung („Tempern") das Innere des Kristalls nicht gleichmäßig verändert, sondern daß die oberflächennahen Schichten des Kristalls andere Eigenschaften annehmen als die Korngebiete[1]). Zwei Steinsalzblöcke aus Heilbronn von 18 bzw. 27 mm³ Größe wurden bei 600 bzw. 780° C ohne Behinderung von Luftzutritt je $3^1/_2$ Stunden getempert und nachträglich in etwa 1 mm dünne Platten gespalten. Das spezifische Dauerleitvermögen dieser Platten wurde bei 220° C gemessen und ist für den 600° C-Block in Fig. 3 in Abhängigkeit von der Entfernung von der Blockoberfläche aufgetragen. Die so erhaltenen Kurven zeigen im Gegensatz zu den in gleicher Weise an einem ungetemperten Block erhaltenen Werten ein breites Minimum des Leitvermögens im Blockinnern und starke Leitfähigkeitsanstiege in den Oberflächenschichten. Die Unsymmetrie der Kurven rührt von der Lage des Kristallblockes während des Temperns her und beruht auf reellen Verschiedenheiten der getemperten Oberflächenschichten, wie aus den Kontaktbildern der Phosphoreszenz der Kristallplatten nach erfolgter Röntgenbestrahlung zu entnehmen ist (Fig. 4). Zur Vermeidung dieser Inhomogenisierung des Materials durch die Wärmebehandlung mußten sehr dünne Kristallplatten getempert werden. Damit die Platten nicht während der Abkühlung nach der Temperung durch Zerspringen zerstört wurden, durfte die Kristalldicke andererseits die Größe von 1 mm

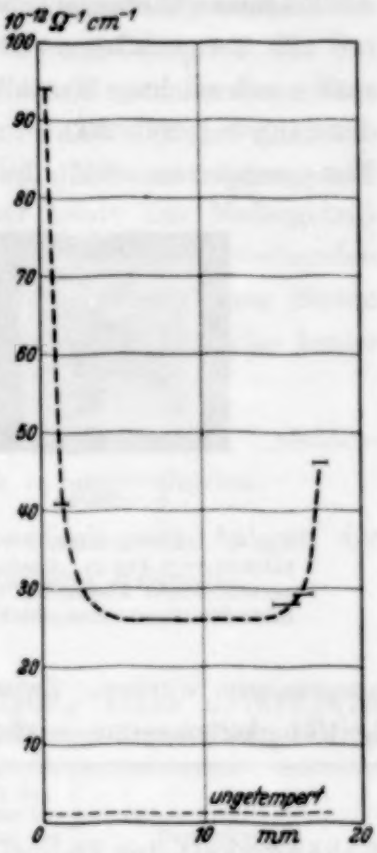
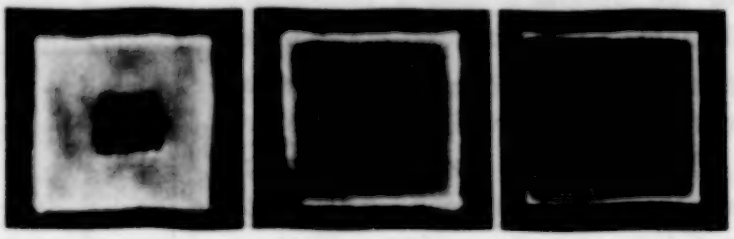


Fig. 3. Spezifische Ionenleitfähigkeit bei 220° C der verschiedenen Schichten eines ungetemperten und eines $3^1/_2$ Std. bei 600° C getemperten Steinsalzblockes aus Heilbronn in Abhängigkeit von der Entfernung von der Blockoberfläche.

[1]) Vgl. auch E. Rexer, ZS. f. Phys. **75**, 777, 1932, sowie nach Abschluß dieser Arbeit (Mai 1933) erschienene Veröffentlichungen von R. Hilsch u. R. W. Pohl, Gött. Nachr. 1933, S. 406.

nicht unterschreiten. Sie wurde im allgemeinen zu 1 bis 2 mm gewählt, die Länge der anderen Kanten zu 1 bis 2 cm. Die zur Erreichung des homogenen elektrischen Endzustandes erforderliche Temperdauer wurde durch besondere Versuche bestimmt (Tabelle 5). Zur systematischen Untersuchung des Einflusses thermischer Vorbehandlung wurde die Temperdauer daraufhin für alle Temperstufen einheitlich mit 10 Stunden bemessen, so daß die später untersuchten Kristallproben im allgemeinen nacheinander je 10 Stunden lang bei 200, 300, . . ., 700 und 780° C getempert und zwischen den Temperungen innerhalb des gewählten Temperaturbereiches (20 bis 500° C)



Oberfläche Zweite Schicht Mittelschicht

Fig. 4. Inhomogenität der Temperwirkungen in kurz getemperten Steinsalzblöcken (vgl. Fig. 3). Kontaktbilder der Phosphoreszenzverteilung in Schichten verschiedenen Abstandes von der Blockoberfläche. (Das dunkle Quadrat im Bilde der Oberflächenschicht rührt von der angebrachten Graphitelektrode her.)

ausgemessen wurden. Zwischen den niedrigeren Temperstufen blieben die Leitfähigkeitsmessungen stets auf Temperaturen beschränkt, die unterhalb

Tabelle 5.

Abhängigkeit des Dauerleitvermögens des Wieliczkakristalls Nr. 2 I von der Temperdauer (getempert bei 400, 600 und 780° C).

Temperstufe	Temperdauer	Dauerleitvermögen in $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ bei	
		50° C	140° C
140°	[1])	$2{,}78 \cdot 10^{-15}$	$2{,}85 \cdot 10^{-12}$
400°	3 Stunden	—	$3{,}55 \cdot 10^{-12}$
400	2 mal 3 „	$3{,}70 \cdot 10^{-15}$	$4{,}35 \cdot 10^{-12}$
400	3 mal 3 „	$4{,}80 \cdot 10^{-15}$	$4{,}35 \cdot 10^{-12}$
400	4 mal 3 „	$4{,}80 \cdot 10^{-15}$	$4{,}35 \cdot 10^{-12}$
600°	3 Stunden	$4{,}35 \cdot 10^{-15}$	$6{,}10 \cdot 10^{-12}$
600	2 mal 3 „	$3{,}55 \cdot 10^{-15}$	$5{,}70 \cdot 10^{-12}$
600	3 mal 3 „	$3{,}55 \cdot 10^{-15}$	$5{,}70 \cdot 10^{-12}$
780°	3 Stunden [2])	$3{,}70 \cdot 10^{-15}$	$8{,}10 \cdot 10^{-12}$
780	2 mal 3 „	$3{,}70 \cdot 10^{-15}$	$9{,}00 \cdot 10^{-12}$

[1]) Gemessen *vor* elektrolytischer Reinigung. — [2]) Gemessen *nach* elektrolytischer Reinigung.

oder nicht höher als die zuletzt erreichte Temperstufe gelegen waren. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß durch den Aufenthalt in niedrigeren Temperaturen unterhalb der letzten Temperstufe keine meßbare Beeinflussung des durch das Tempern veränderten Kristallzustandes eintrat. Die jeweils bei der Temperatur der letzten Temperstufe angestellten Leitfähigkeitsmessungen wurden möglichst rasch ausgeführt, um die Definiertheit der Wärmebehandlung nicht zu beeinträchtigen, da diese Messungen mit einer Verlängerung der letzten Wärmebehandlung, wenn auch bei angelegter Spannung, gleichbedeutend sind[1]). Dies war naturgemäß nur ausführbar, wenn innerhalb der Meßdauer keine das Meßergebnis gefährdende Stromabnahme durch elektrolytische Reinigung vorhanden war; die zur Einstellung des Dauerleitvermögens erforderlichen Zeiten blieben demgegenüber in allen Fällen so gering, daß sie im folgenden keiner Erwähnung bedürfen[2]).

Nach ihrem Verhalten bei längerdauernder Elektrolyse („elektrolytischer Reinigung") waren drei Kristalltypen zu unterscheiden:

1. Kristalle, die keinen *irreversiblen* Stromabfall nach Anlegen der Spannung zeigen (Tabelle 6, ungetemperte natürliche Kristalle).

Tabelle 6.

Abhängigkeit der elektrolytischen Reinigung eines natürlichen Kristalls (von Wieliczka) von vorhergehender mäßiger Temperung.

Temperatur und Dauer der Wärmebehandlung	Temperatur und Dauer der Elektrolyse	Abfall des Stroms in Prozent des Einsatzstroms	Bemerkungen
Ungetempert (Meßtemperatur 153° C)	153° 48 Std.	0	
350 ± 14° 10 Std.	152 39 „	0	Nach dem Tempern abgeschreckt
380 ± 6 10 „	137 40 „	5	Elektrisches Gleichgewicht erreicht
410 ± 10 10 „	140 40 „	11	Elektrisches Gleichgewicht erreicht

[1]) Nach besonders hierzu angestellten Versuchen scheint es, daß der Einfluß der Wärmebehandlung und der des elektrischen Feldes (z. B. durch gleichzeitige elektrolytische Reinigung) voneinander unabhängig wirksam sind. — [2]) Ein durch elektrolytische Reinigung hervorgerufener Stromabfall war im allgemeinen z. B. bei 150° C erst im Laufe einer Stunde merklich, während die Gegenspannungen schon bei etwa 60° C zu ihrer Ausbildung nur der Zeit von etwa einer Minute bedurften. Bei 150° C konnte wegen der Kürze der Ausbildungszeit der zeitliche Verlauf der Gegenspannungsbildung nicht mehr beobachtet werden.

2. Kristalle, deren Strom nach Anlegen der Spannung irreversibel absinkt und in meßbarer Zeit einen konstanten Dauerwert erreicht (Tabelle 6, Schmelzflußkristalle und bei mittleren Temperaturen getemperte natürliche Kristalle).

3. Kristalle, die nach Anlegen der Spannung irreversiblen Stromabfall zeigen, der in meßbarer Zeit bei mittleren Temperaturen und Feldstärken kein Ende erreicht (Tabelle 7, hochgetemperte natürliche Kristalle).

Tabelle 7.

Abhängigkeit der elektrolytischen Reinigung eines natürlichen Kristalls (von Wieliczka) von vorhergehender Temperung auf hohen Temperaturen.

Temperatur und Dauer der Wärmebehandlung	Temperatur und Dauer der Elektrolyse	Abfall des Stroms in Prozent des Einsatzstroms	Bemerkungen
Ungetempert (Meßtemperatur 138° C)	138° 91 Std.	0	Elektrisches Gleichgewicht erreicht
600° 3 mal 3 Std.	138 40 „	23	
600 4 mal 3 „	138 97 „	28	
780 3 „	124 120 „	47	Elektrisches Gleichgewicht nicht erreichbar
780 2 mal 3 „	120 256 „	55	

Während von den Kristallen des Typs 2 das Dauerleitvermögen *nach* elektrolytischer Reinigung gemessen wurde, konnte für die des Typs 1 und 3 nur das *Dauerleitvermögen ohne elektrolytische Reinigung* untersucht werden. Dieses ist bestimmt durch Messung der Spannung und desjenigen Stromwertes, der sich im Kristall nach Ausbildung der reversiblen Gegenspannung einstellt, nach einer Zeit, während der eine irreversible Stromänderung noch nicht merklich ist.

Diejenigen Kristalle, für die das „Dauerleitvermögen nach elektrolytischer Reinigung" gemessen werden sollte (Schmelzflußkristalle, natürliche Kristalle zur Untersuchung des Einflusses thermischer Vorbehandlung auf die elektrolytische Reinigung), brauchten vor Beginn der Leitfähigkeitsmessungen nur bei *einer* geeignet gewählten Temperatur bis zum Erreichen eines konstanten Dauerwertes elektrolysiert werden, da sich herausstellte, daß auf einer zweiten Temperatur innerhalb des untersuchten Meßbereichs nochmalige elektrolytische Reinigung dann nicht mehr eintrat.

Die genaue Innehaltung der vorstehend angedeuteten Bedingungen ist ziemlich zeitraubend, aber unerläßlich, wenn man bei beliebiger Wiederholung einer Leitfähigkeitsmessung mit steigender oder fallender Temperatur genaue Reproduzierbarkeit erreichen will. In allen früheren

einschlägigen Untersuchungen wurde diese Vorsichtsmaßregel nicht erkannt und berücksichtigt, obgleich die mangelnde Reproduzierbarkeit der Messungen bereits hervorgehoben wird[1]).

§ 6. Einfluß der Wärmebehandlung auf das Tieftemperaturleitvermögen. Die Ausmessung des Temperaturverlaufs der Leitfähigkeit in dem hier untersuchten Temperaturbereich von 20 bis 500° C ergab, daß keineswegs alle untersuchten Kristallarten (Tabelle 2) den in § 2 gestellten Anforderungen entsprechen, wobei insbesondere die Schmelzflußkristalle ausscheiden. Die Ergebnisse der Dauerleitfähigkeitsmessungen für zwei Spaltstücke des frei aufgewachsenen Kristalls Nr. 2 I (Wieliczka), des ebenso vollkommenen Kristallmaterials Nr. 1 (Bochnia), sowie des stark verformten Staßfurter Materials Nr. 13 sind in den Fig. 5 bis 8 niedergelegt. Die Figuren zeigen, daß jede Temperung eine Erhöhung des Leitvermögens bei hohen Temperaturen und eine Vergrößerung des Temperaturkoeffizienten im Gebiet nicht verschwindender Gegenspannungen zur Folge hat. Während die übrigen Kristalle ausschließlich bei steigenden Temperaturen getempert wurden, wurde der Kristall der Fig. 5 überdies noch mehrmals abwechselnd bei 780 und 600° C getempert. Die dadurch bewirkte Änderung des Dauerleitvermögens war im Temperaturgebiet verschwindender Gegenspannungen irreversibel: durch 600°-Temperungen wurden auch nach mehrfacher

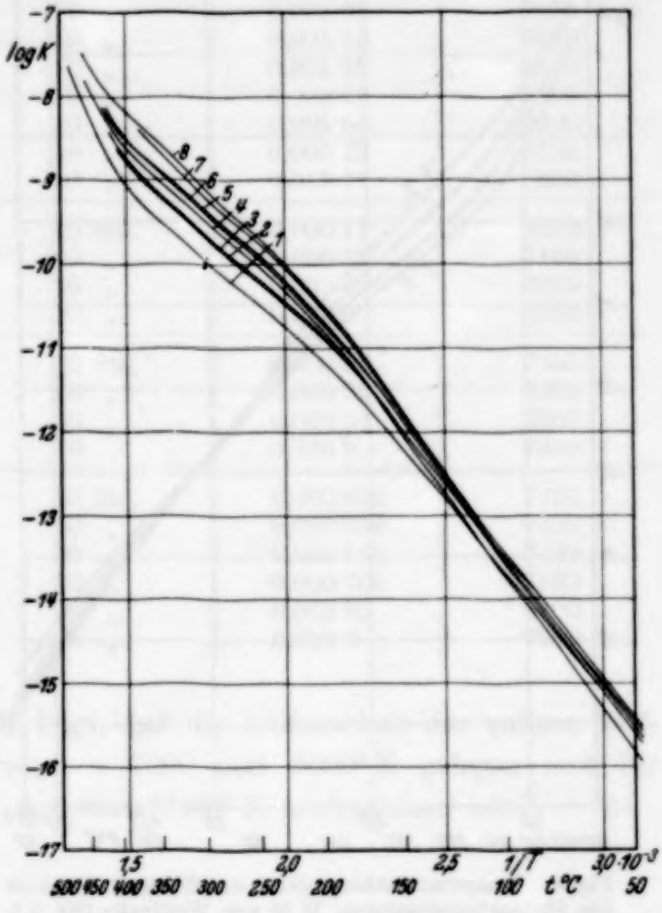


Fig. 5. Temperaturabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit des Steinsalzspaltstückes W 9 von Wieliczka (Nr. 2 I) in verschiedenen aufeinanderfolgenden Temperstufen.
1 400° 2 500° 3 600° 4 700°
5 770° 6 600° 7 780° 8 600°

[1]) D. v. Seelen, ZS. f. Phys. **29**, 125, 1924.

780°-Temperung noch Leitfähigkeitszunahmen festgestellt. In jedem Fall hatte jedoch die 780°-Temperung größere Wirkung als die bei 600° C.

Die gegenspannungsfreien Teile der in den Fig. 5 bis 8 gezeichneten Leitfähigkeitskurven sind an der geradlinigen Abflachung bei höheren Temperaturen ohne weiteres erkennbar. Der bei den höchsten Meßtemperaturen einsetzende neuerliche Anstieg der Kurven entspricht dem in dieser Arbeit nicht weiter verfolgten Hochtemperaturgebiet (Fig. 1). Die gegenspannungsfreien Kurvenstücke wurden durch das Exponentialglied $A_1 \cdot e^{-\frac{B_1}{T}}$ der allgemeinen Leitfähigkeitsformel (3) zahlenmäßig ausgedrückt. Die so erhaltenen „Aktionskonstanten" A und „Ablösearbeiten" B sind in der Tabelle 8 zusammengestellt. Man kann daraus das wichtige Ergebnis entnehmen, daß die Aktionskonstanten von Temperstufe zu Temperstufe zunehmen, während das Ansteigen der Ablösearbeiten erst nach anfänglicher Konstanz eintritt. Die hier erhaltenen Ablösearbeiten stimmen mit den bei früheren Messungen des Tieftemperaturleitvermögens (Tabelle 1) bestimmten größenordnungsmäßig befriedigend überein[1]). Aus

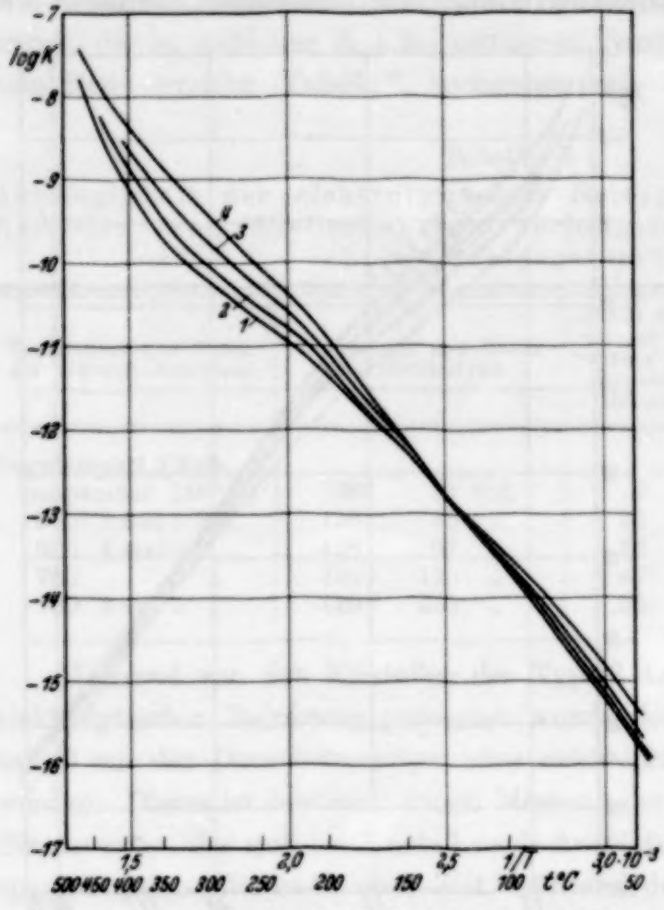


Fig. 6. Temperaturabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit des Steinsalzspaltstückes W 10 von Wieliczka (Nr. 2 I) in verschiedenen aufeinanderfolgenden Temperstufen.
1 500° 2 600° 3 700° 4 780°

[1]) Die von Quittner gemessenen Spaltstücke der Tabelle 1 sowie die Messungen unserer Fig. 7 sind an Spaltstücken des gleichen verformungsfrei aufgewachsenen Einkristalls aus Bochnia ausgeführt. Bei dem Vergleich der Ergebnisse ist zu berücksichtigen, daß die Elektrodenanbringung bei Quittner mit einer durch mäßiges Tempern nicht beseitigbaren plastischen Verformung verbunden gewesen zu sein scheint und daß eine solche Verformung nach Quittner eine geringe Zunahme der Ablösearbeiten zur Folge hat.

Tabelle 8.

A_1- und B_1-Konstanten des wahren Tieftemperaturleitvermögens systematisch getemperter natürlicher Steinsalzkristalle.

Kristall	Wärmebehandlung		A_1	B_1
Wieliczka (Fig. 5)	400°	12 Std.	0,000 513	7430
	500	10 „	0,001 05	7450
	600	10 „	0,001 12	7470
	700	10 „	0,001 62	7500
	770	10 „	0,002 63	7600
	600	10 „	0,002 64	7600
	780	10 „	0,003 72	7530
	600	10 „	0,015 1	8200
Wieliczka (Fig. 6)	500°	10 Std.	0,000 11	6850
	600	10 „	0,000 25	7100
	700	10 „	0,001 82	7850
	780	10 „	0,027 5	8950
Bochnia (Fig. 7)	500°	10 Std.	0,000 56	7350
	600	10 „	0,000 93	7250
	700	10 „	0,002 04	7500
	780	10 „	0,030 9	7950
Staßfurt (Fig. 8)	300°	10 Std.	0,000 032	7230
	400	10 „	0,000 078	7430
	500	10 „	0,000 141	7430
	600	10 „	0,000 708	7830
	700	10 „	0,002 82	7800
	780	10 „	0,018 2	7900

den Ergebnissen der Tabelle folgt, daß die Ablösearbeit des wahren Tieftemperaturleitvermögens zwischen 7000 und 8000° K gelegen und für wenig getemperte Kristalle mit etwa 7400° K anzunehmen ist.

Tabelle 9.

A^*- und B^*-Konstanten des Dauerleitvermögens des Kristalls Nr. S1 (Schmelzflußkristall, Ausgangsmaterial De Haen 186) nach systematischer Temperung. Meßbereich: 60 bis 150° C.

Wärmebehandlung	A^* [1])	B^*
Ungetempert	32	11 800
300° 10 Stunden	41	11 500
400 „ „	51	11 700
500 „ „	—	—
600 „ „	61	11 600
700 „ „	94	11 300
		11 580 ± 2,5%

[1]) Mittlere A^*-Konstanten berechnet unter Annahme unverändert bleibender B^*-Konstanten.

Aus den gemessenen Werten der Dauerleitvermögen (Fig. 5 bis 8) und den im Sinne der Fig. 1 extrapolierten Werten der wahren Leitvermögen (Tabelle 8) kann für jede Temperatur der Dauerwert der Polarisationsspannung P_d nach (1) und (2) aus der Formel

$$P_d = V\left(1 - \frac{k_d}{k_w}\right) \tag{5}$$

bestimmt werden. Die Temperaturkurven des Verhältnisses P_d/V der Gegenspannungen zur angelegten Spannung sind für die Beispiele der Fig. 5 und 8 in den Fig. 9 und 10 dargestellt.

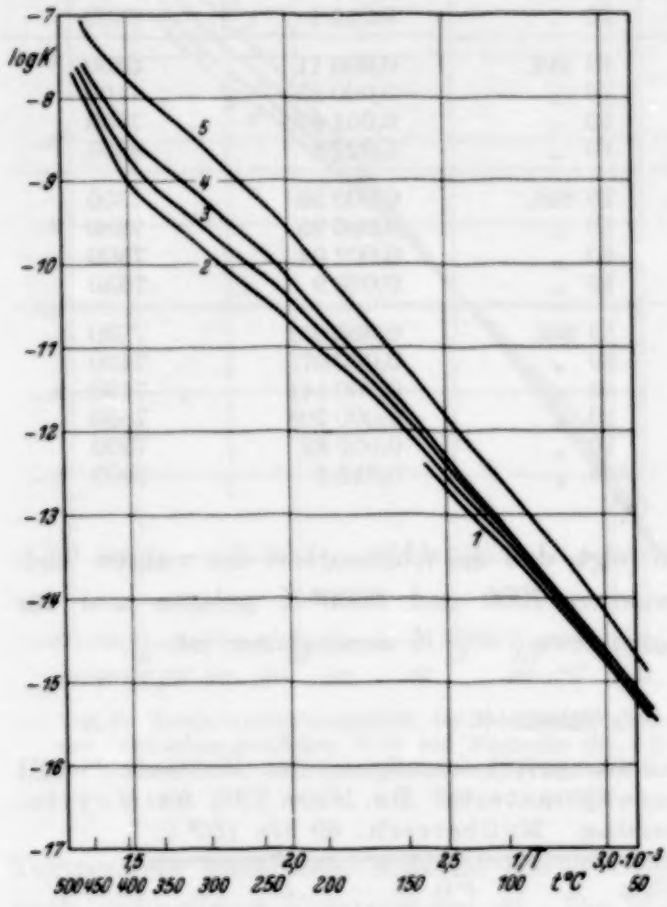


Fig. 7. Temperaturabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit eines Spaltstückes des frei aufgewachsenen Steinsalzkristalls von Bochnia (Nr. 1) in verschiedenen aufeinanderfolgenden Temperstufen.
1 ungetempert 2 500° 3 600° 4 700° 5 780°

Es ergibt sich im wesentlichen ein starkes Ansteigen der Gegenspannungen mit jeder Temperung. Wie Fig. 9 zeigt, scheint jedoch im Gegensatz zum Verhalten des wahren Leitvermögens bei wiederholter 600- und 780°-Temperung (Fig. 5) die Abhängigkeit der Gegenspannung von der thermischen Vergangenheit *reversiblen* Vorgängen zu folgen, da hier ein außerhalb der Fehlergrenzen liegendes Oszillieren der Gegenspannungskurven unverkennbar ist.

Da systematische Temperversuche an Schmelzflußkristallen im untersuchten Temperaturbereich keine gegenspannungsfreien Leitvermögen ergeben hatten, seien zur Gegenüberstellung mit dem natürlichen Kristallmaterial zwei auf niedrige Temperaturen beschränkte Meßreihen des Dauerleitvermögens angeführt. Die mittels der Interpolationsformel (4) berechneten A_1^*-

und B_1^*-Konstanten sind für die verschiedenen Temperstufen in Tabelle 9 mitgeteilt. Der Schmelzflußkristall als von vornherein hochgetemperter Kristall weist hierbei keine außerhalb der Fehlergrenzen liegende Änderung der B^*-Konstanten auf. Demgegenüber zeigt natürliches Kristallmaterial (Tabelle 10) einen von hohem Beginnwert ausgehenden Abfall, durchläuft ein flaches Minimum und erreicht erst bei der höchsten Temperstufe dieselben A^*- und B^*-Werte wie der Schmelzflußkristall. Hochgetemperte natürliche Kristalle und Schmelzflußkristalle zeigen somit keine wesentlichen Verschiedenheiten mehr, wie das für andere strukturempfindliche Kristalleigenschaften schon früher von anderen Seiten festgestellt worden ist.

§ 7. Einfluß der plastischen Verformung auf das Tieftemperaturleitvermögen. Wie bereits im § 2 erwähnt, wurde die Realität des Einflusses von plastischer Verformung auf die Tieftemperaturleitfähigkeit des Steinsalzes durch frühere bzw. gleichzeitige, bereits erschienene Untersuchungen von anderer Seite sowohl für das Dauerleitvermögen wie für die wahre Tieftemperaturleitfähigkeit sichergestellt[1]). Bei allen diesen Versuchen wurde die plastische Verformung durch *Druck* auf die Elektroden bewirkt, aber nur in einem Falle

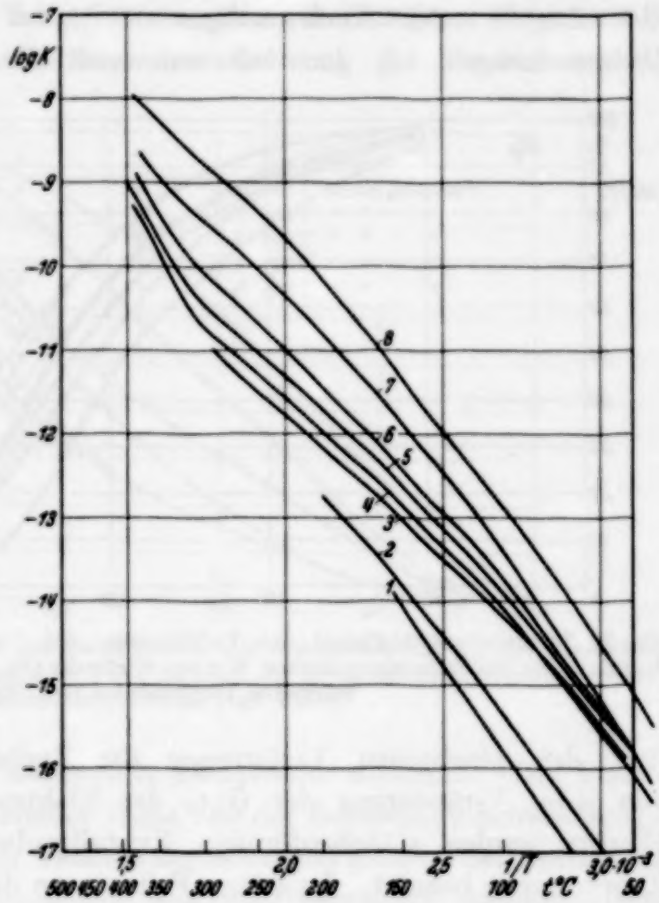


Fig. 8. Temperaturabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit des Steinsalzspaltstückes St 2 von Staßfurt (Nr. 13) in verschiedenen aufeinanderfolgenden Temperstufen.

1	160°	2	200°	3	300°	4	400°
5	500°	6	600°	7	700°	8	780°

[1]) Vgl. oben S. 291. Die einzig negativen Versuchsergebnisse von A. Joffé und E. Zechnowitzer (ZS. f. Phys. **35**, 446, 1926) sind heute ohne weiteres verständlich, da sie dem Gebiet des strukturunempfindlichen Hochtemperaturleitvermögens angehören.

Tabelle 10.

A^*- und B^*-Konstanten des Dauerleitvermögens des Kristalls Nr. St 1 (Staßfurt 13) nach systematischer Temperung. Meßbereich: 100 bis 160° C.

Wärmebehandlung	A^*	B^*	Wärmebehandlung	A^*	B^*
Ungetempert . . .	610	16 000	400° 10 Stunden . .	0,30	10 050
160° 10 Stunden . .	10,7	13 900	500 „ „ . .	0,30	10 050
200 „ „ . .	0,39	11 450	600 „ „ . .	0,60	10 200
300 „ „ . .	0,27	10 300	700 „ „ . .	39,7	11 350

die Unabhängigkeit des Verformungseffektes von der Verbesserung der Kontaktgüte ausdrücklich nachgewiesen[1]). Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen lag demnach nur noch die Aufgabe vor, den Ein-

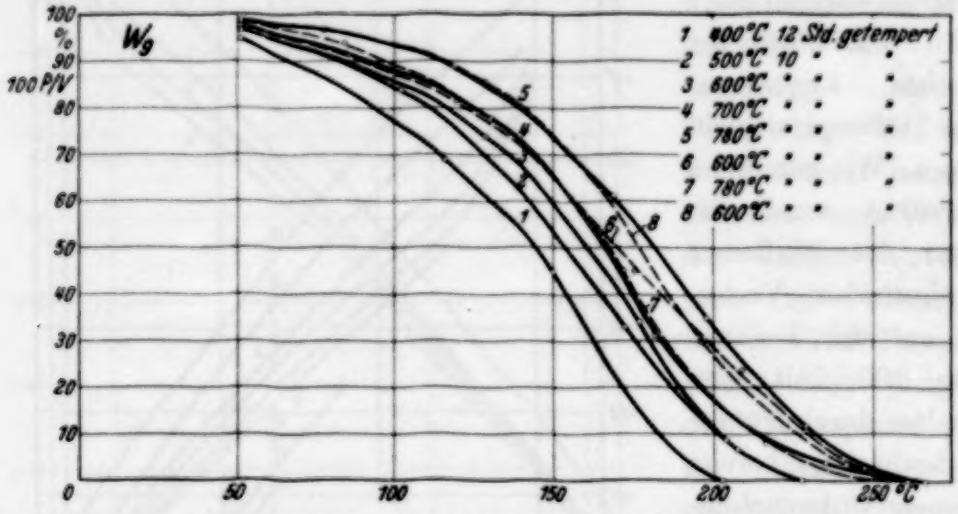


Fig. 9. Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Gegenspannung P_d zur angelegten Spannung für das Steinsalzspaltstück W 9 von Wieliczka (Nr. 2 I) in verschiedenen aufeinanderfolgenden Temperstufen (vgl. Fig. 5).

fluß der plastischen Verformung für *Zug*beanspruchung unabhängig von jeder Veränderung der Güte der Elektrodenkontakte aufzusuchen. Hierfür wurden stäbchenförmige Kristallproben in zwei verschiedenen Anordnungen benutzt. Im ersten Falle waren die Elektroden an den Endflächen des Stäbchens angebracht. Das Stäbchen wurde in die steigbügelartigen, isolierenden, aus Sinterkorund hergestellten Fassungen der Zugapparatur so eingekittet, daß die frei durchragenden Stäbchenenden auch während der Belastung mechanisch völlig spannungsfrei blieben. Beim zweiten Verfahren wurden die Elektroden auf einander gegenüberliegenden Seitenflächen des Zugstäbchens, in der Mitte zwischen den Fassungen der

[1]) Z. Gyulai, a. a. O.

Zugapparatur, angebracht. Im ersten Falle verliefen die Stromlinien parallel, im zweiten Fall senkrecht zur Zugrichtung. Die Belastungssteigerung konnte mittels Hebelübersetzung und Schwimmer auf stetige Weise knick- und erschütterungsfrei vorgenommen werden. Die Mehrzahl der Versuche wurde mit der zweiten Anordnung ausgeführt.

Die Plastizierungsversuche gaben folgendes allgemeine Bild: Nach Überschreiten einer Mindestgrenze der Belastung, unterhalb der keine Stromänderungen eintreten, zeigt die Dauerstromstärke je nach der Kristallart eine vorübergehende, mit der Belastung zunehmende Steigerung oder Verminderung, die nach höchstens 1 Minute völlig abgeklungen ist. Innerhalb des hier untersuchten Temperaturbereichs zwischen etwa 40 bis 100° C behält diese vorübergehende Dauerstromänderung ihr Vorzeichen bei,

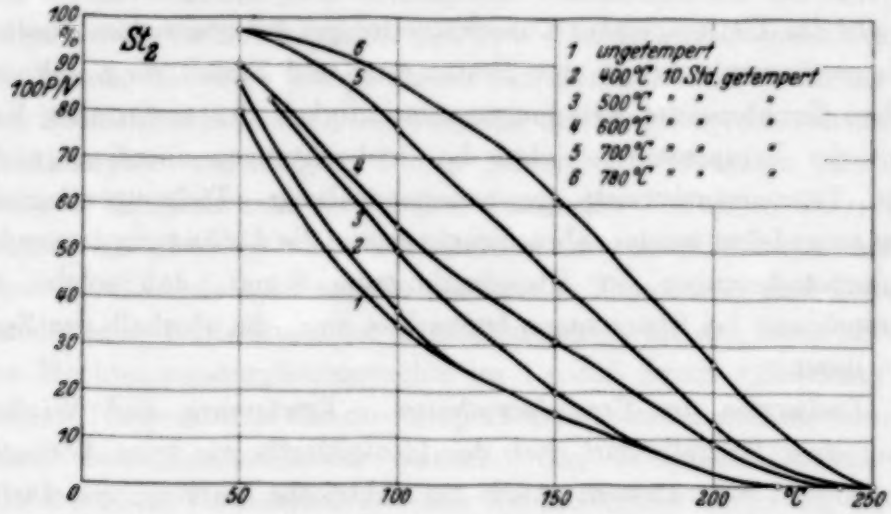


Fig. 10. Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Gegenspannung P_d zur angelegten Spannung für das Steinsalzspaltstück St 2 von Staßfurt (Nr. 13) in verschiedenen aufeinanderfolgenden Temperstufen (vgl. Fig. 8).

während ihr Ausmaß mit wachsender Temperatur abnimmt. Der Plastizitätseffekt ist in sehr erheblicher Weise von der Belastungsgeschwindigkeit abhängig und bei ruckweiser Verformung besonders groß[1]). Bei Entlastung des Kristalls tritt im allgemeinen eine vorübergehende Stromänderung auf, deren Sinn dem bei Belastung entgegengesetzt ist. Anschließende Neubelastung bis zur ursprünglichen Beanspruchung gibt nur dann einen merklichen Plastizierungseffekt, wenn die Belastungsgeschwindigkeit gegenüber der ersten Belastung stark erhöht wird.

[1]) Die Realität dieser Effekte wurde besonders dadurch überprüft, daß allgemeine Erschütterungen der Apparatur sowie ruckartige Belastungen unterhalb der „elektrischen Elastizitätsgrenze" keine Stromänderungen zur Folge hatten.

Die Versuche wurden an synthetischen und natürlichen Kristallstäbchen ausgeführt, die zuvor 6 Stunden bei 600° C getempert und so langsam abgekühlt wurden, daß zwischen gekreuzten Nicols keinerlei Aufhellung nachweisbar war. Die „elektrische Elastizitätsgrenze" des frei aufgewachsenen Materials von Wieliczka (Nr. 2 I) wurde z. B. mit einer Belastungsgeschwindigkeit von 5 g/mm² sec bei 41,6° C zu 60 g/mm² erhalten, der Dauerstrom zeigte hier bei allen Belastungsstufen Abnahmen, die bei 175 g/mm² bis zu einem Drittel des Ausgangswertes betrugen. Bei Schmelzflußkristallen wurden die entstehenden Gleitebenen auch in polarisiertem Licht verfolgt; systematische Unterschiede in den hier gefundenen Stromzunahmen für zweischarig und vierscharig nach Dodekaedergleitebenen verformte Kristallstäbchen konnten nicht beobachtet werden.

Die früheren Untersuchungen über den Einfluß der plastischen Verformung auf das Tieftemperatur-Dauerleitvermögen des Steinsalzes erhalten durch die vorliegende Arbeit eine Bestätigung und Erweiterung. Wegen der raschen Zunahme der Erholungsgeschwindigkeit der verformten Kristalle mit der Temperatur konnten die Beobachtungen allerdings nicht bis zum Temperaturbereich gegenspannungsfreier Tieftemperaturleitvermögen ausgedehnt werden, ebensowenig gelang die Auffindung dauernder Leitfähigkeitsänderungen, in Übereinstimmung damit, daß solche im Druckversuch erst bei Spannungen beobachtet sind, die oberhalb der Zugfestigkeit liegen.

§ 8. Diskussion der Versuchsergebnisse. Erwärmung und Wiederabkühlung eines Kristalls darf nach der Idealgittertheorie keine Veränderungen in diesem zurücklassen. Auch das elektrische Leitvermögen dürfte daher nicht beeinflußt werden. Infolge der Isotropie der Wärmeausdehnung regulärer Kristalle sollten auch mit mechanischen Baufehlern behaftete, chemisch reine Steinsalzkristalle Veränderungen des elektrischen Leitvermögens nur dann aufweisen, wenn durch das Tempern Kristallerholung oder Rekristallisation bewirkt wird. Demnach ist für die an unverformten Kristallen gefundenen Tempereffekte des Tieftemperaturleitvermögens die Mitwirkung chemischer Fremdstoffatome am Mechanismus der Kristallleitung verantwortlich zu machen.

Die Eigenschaften durch Fremdatome verursachter Kristallbaufehler sind durch Untersuchungen über die ultramikroskopische Solbildung[1]) und den Einfluß thermischer und mechanischer Behandlung auf additive[2])

---

[1]) R. Matthäi, ZS. f. Phys. **68**, 85, 1931. — [2]) E. Rexer, ebenda **70**, 164, 1931.

und subtraktive[1]) Steinsalzfärbungen zugänglich geworden. Aus ihnen ergibt sich, daß für den Einfluß der Wärmebehandlung auf die bisher untersuchten strukturempfindlichen Kristalleigenschaften zwei verschiedene Prozesse maßgebend sind, die im wesentlichen in den Temperaturgebieten unterhalb und oberhalb 400° C vor sich gehen.

Bei Temperaturen bis 400° C tritt im Kristall ein Zusammenflocken von Fremdatomen zu kolloidalen Teilchen und demnach eine Verringerung der Anzahl der chemischen Kristallbaufehler ein. Gleichzeitiges Abnehmen der Zahl der mechanischen Kristallbaufehler (Kristallerholung, Rekristallisation) wird makroskopisch durch mechanische Entfestigung des Kristalls angezeigt.

Das Temperaturgebiet von 400 bis 650° C ist dadurch charakterisiert, daß es die wesentlichsten eutektischen Schmelzpunkte der im Steinsalz vorhandenen Verunreinigungen mit dem Grundmaterial enthält (z. B. Pb). Erwärmung auf diese Temperaturen hat demnach im Kristall die Bildung von Schmelzinseln in der Umgebung der ursprünglich vorhandenen Fremdatomkomplexe zur Folge. Dieses Schmelzen, verbunden mit einer bei höheren Temperaturen merklicher werdenden Diffusion, kann gewissermaßen als „Lösung" der Fremdatome im Grundmaterial beschrieben werden. Sie bedeutet eine mit wachsender Temperatur und Temperdauer zunehmende Vermehrung der Kristallbaufehler, die sich nach „Einfrieren" des Hochtemperaturgleichgewichts im Kristall durch Abkühlung auf niedrigere Temperaturen (Zimmertemperatur) in einer Zunahme seiner photochemischen Empfindlichkeit äußert. Im Temperaturbereich oberhalb 600° C ist diese Vermehrung mit einer regelmäßigeren Verteilung der Kristallbaufehler verknüpft. Außerdem tritt während der Wärmebehandlung in hohen Temperaturen vermutlich durch Eindiffundieren von Gasatomen sowie durch thermische Zersetzung gewisser Verunreinigungen des Kristallmaterials eine Vermehrung der Zahl der Fremdatome ein. Ebenso wird durch plastische Verformung bei tiefen Temperaturen eine Vermehrung der Kristallbaufehler bewirkt.

Der Vergleich dieser Tatsachen mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit erlaubt eine Reihe von Schlüssen auf den Mechanismus des elektrischen Tieftemperaturleitvermögens des Steinsalzes. Die Wirksamkeit der von den Beimengungen des Kristallmaterials herrührenden Fremdatome zeigt sich direkt durch das Auftreten von elektrolytischer Reinigung, durch den beschriebenen thermoelektrischen Effekt

[1]) H. Schröder, ZS. f. Phys. **76**, 608, 1932.

und, wie bereits erwähnt, indirekt ganz allgemein durch die erhaltenen Tempereffekte des Leitvermögens. Von der elektrolytischen Reinigung sei noch besonders hervorgehoben, daß sie nur bei Kristallen auftritt, deren Wärmebehandlung dem Temperaturgebiet der Beimengungseutektika nahesteht.

Mit der Vermehrung der Kristallbaufehler durch „Lösung" der Verunreinigungen im Grundmaterial ist die regelmäßige, bei mittleren Temperaturen der Wärmevorbehandlung geringere, bei hohen Temperaturen starke Erhöhung der *A*-Konstanten des wahren Leitvermögens zu verknüpfen. Dieser Zusammenhang zeigt, daß die Vermehrung der Kristallbaufehler in erster Linie eine Vermehrung der wanderungsfähigen Ionen zur Folge haben dürfte. Nachdem damit wegen der anfänglichen Unveränderlichkeit der *B*-Konstanten keinerlei grundsätzliche Änderung des Mechanismus der Tieftemperaturleitfähigkeit verbunden ist, wird der Schluß nahegelegt, daß bereits das ursprüngliche Tieftemperaturleitvermögen gänzlich von (Natrium)-Ionen aus Kristallbaufehlern herrührt. Die Zunahme der *B*-Konstanten des wahren Leitvermögens nach Wärmebehandlung in hohen Temperaturen zwingt zu der Folgerung, daß mit der dafür festgestellten Vermehrung und wahrscheinlichen Verkleinerung der Kristallbaufehler eine allmähliche allgemeine Erhöhung der Bindungsfestigkeit der (Natrium-) Ionen aus Kristallbaufehlern einhergeht, die als Folge der Schaffung vieler einzelner Fremdatome auf Kosten gröberer Fremdatomkomplexe vorstellbar ist.

Nach Smekal ist ferner die *Möglichkeit der Bildung von Gegenspannungen und deren Beständigkeit* als Beweis dafür aufzufassen, daß die *Wanderung der Ionen durch Kristallbaufehler vor sich geht*[1]). Es ergibt sich dies daraus, daß alle Ionen zur Elektrode gelangen könnten, wenn es ihnen möglich wäre, durch das Gitter zu laufen. Da sie irgendwo steckenbleiben müssen, um einen Beitrag zur Gegenspannung zu liefern, kann dies nur an den Enden gangbarer Ionenwege geschehen, die irgendwelche Abweichungen vom idealen Gitterbau zur Voraussetzung haben. Das Anwachsen der Gegenspannungen bei der Vermehrung und regelmäßigeren Verteilung der Kristallbaufehler in hochgetemperten Kristallen wird ebenfalls nur verständlich, wenn man annimmt, daß die Leitungsionen des Tieftemperaturleitvermögens lediglich durch Kristallbaufehler wandern können. Je größer die Zahl der Stellen wird, an denen Leitungsionen steckenbleiben und dadurch zur Gegenspannung einen Beitrag liefern, desto größere Werte muß die Gegenspannung bei gegebener Temperatur erreichen.

[1]) A. Smekal, ZS. f. Elektrochem. **39**, 542, 1933.

Bei dem im Ausgangszustand stark verfestigten Staßfurter Material (Nr. 13) tritt während der Temperung mechanische Entfestigung und damit eine Abnahme mechanisch entstandener Kristallbaufehler ein. Die daran im Gegensatz zu verformungsfreien Kristallen gewonnenen Ergebnisse (Tabelle 10) zeigen, daß auch *mechanische* Kristallbaufehler auf das elektrische Tieftemperaturleitvermögen von Einfluß sind, obgleich bei den hier wesentlichen niedrigen Meßtemperaturen und Temperstufen nur Dauerleitfähigkeitsmessungen verfügbar sind.

Die mit der Vermehrung von Kristallbaufehlern verbundene Änderung der Anzahl der wanderungsfähigen Ionen zeigt sich auch in dem Einfluß der plastischen Verformung des Kristalls und der dadurch bewirkten Vermehrung der mechanischen Baufehler auf dessen Leitvermögen. Das Fehlen andauernder Leitfähigkeitsänderungen bei den vorliegenden Versuchen ergibt sich daraus, daß ein Kristallstäbchen im Zugversuch bei den angewendeten Temperaturen nur längs weniger Ebenen gleitet und höchstens etwa der 10^{-5}-te Teil des gesamten Kristallvolumens plastisch beansprucht wird. Aus demselben Grunde kann die Änderung des Dauerleitvermögens während der Verformung nicht wesentlich durch eine Änderung der Gegenspannungen verursacht sein. Sie kann nur von einer starken Änderung der Anzahl wanderungsfähiger Ionen längs der Gleitebenen herrühren, die, durch die Erholungsvorgänge rasch vermindert, das Abklingen der Leitfähigkeitsänderung zur Folge hat. Für das Ausmaß der Plastizitätseffekte ist weiterhin wesentlich, daß Verformung und Kristallerholung grundsätzlich mit der Wanderung von gleichviel Ionen beiderlei Vorzeichens verbunden sind, so daß keine größenordnungsmäßigen Leitfähigkeitsänderungen zustande kommen.

§ 9. Zusammenfassung. 1. In der vorliegenden Arbeit ist das Tieftemperatur-Dauerleitvermögen (zwischen 20 und 500° C) für Steinsalzkristalle verschiedener Herkunft und verschiedener thermischer und mechanischer Vorbehandlung systematisch untersucht worden.

2. Es ist gelungen, Kristalle zu finden, bei denen die Gegenspannungsbildung noch unterhalb des Hochtemperaturgebietes praktisch verschwindet, wodurch es möglich wird, den Temperaturgang des wahren Leitvermögens und der Gegenspannungen aus Dauerleitfähigkeitsmessungen abzuleiten. Die so erhaltene Temperaturabhängigkeit des wahren Leitvermögens und der Gegenspannungsbildung stimmt mit dem von Beran und Quittner durch direkte Gegenspannungsmessungen erhaltenen Temperaturverlauf gut überein.

3. Die Ablösungsarbeit der (Natrium-) Ionen des wahren Tieftemperaturleitvermögens schwach getemperter Steinsalzkristalle beträgt etwa 7400° K.

4. Die nach Wärmebehandlung über 400° C einsetzende elektrolytische Reinigung kann mit dem Schmelzen der Eutektika des Steinsalzes und seiner hauptsächlichsten Beimengungen verknüpft werden.

5. Erwärmte Steinsalzkristalle verhalten sich im elektrisch unbeeinflußten Zustand wie galvanische Elemente. Ihre Spannung ist jedoch so klein, daß sie bei den gewöhnlichen Leitfähigkeitsmessungen weitaus unterhalb der Meßgenauigkeit liegt.

6. Durch Tempern des gleichen Kristallstückes bei immer höheren Temperaturen treten systematische Veränderungen des wahren Leitvermögens und der Gegenspannungen ein. Die Aktionskonstanten der van't Hoff-Formel des wahren Tieftemperaturleitvermögens nehmen dauernd zu, die Ablösearbeiten zeigen im allgemeinen erst bei Temperungen von 600° C aufwärts langsame Zunahme. Ebenso nehmen die Gegenspannungen dauernd zu.

7. Der Einfluß plastischer Verformung auf die Tieftemperaturleitfähigkeit des Steinsalzes wurde zwischen 40 und 100° C im Zugversuch bestimmt, wobei zum ersten Mal die Unabhängigkeit der Güte der Elektrodenkontakte von der mechanischen Beanspruchung verwirklicht wurde. Es ergaben sich nur mit der Zeit abklingende Leitfähigkeitsänderungen, die zur Bestimmung einer „elektrischen Elastizitätsgrenze" herangezogen werden können. Änderungen gleicher Art, aber von entgegengesetzter Richtung, wurden bei der Entlastung des verformten Kristalls nachgewiesen.

8. Durch Vergleich mit den aus fremden Arbeiten entnommenen Ergebnissen über Anzahl und Eigenschaften der Kristallbaufehler des Steinsalzes in Abhängigkeit von thermischer und mechanischer Vorbehandlung wurden folgende Schlüsse auf den Mechanismus des Tieftemperatur-Ionenleitvermögens gezogen:

a) Alle beobachteten Zunahmen der Aktionskonstanten des wahren Leitvermögens entsprechen Zunahmen der Anzahl der Kristallbaufehler und damit der Anzahl der an Kristallbaufehlern gelegenen wanderungsfähigen Kristallbausteine. Aus der bei mittleren Temperstufen erhaltenen Unveränderlichkeit der Ablösearbeiten ergibt sich, daß das gesamte Tieftemperatur-Ionen-Leitvermögen des Steinsalzes auf Leitungsionen zurückzuführen ist, die aus Kristallbaufehlern herrühren.

b) Die Zunahmen der Ablösearbeiten entsprechen einer Verkleinerung und gleichmäßigen Verteilung der Baufehler im Kristallinnern.

c) Die Ausbildung beständiger Gegenspannungen ergibt, daß die Leitungsionen der Tieftemperaturleitfähigkeit kein Wanderungsvermögen durch idealgebaute Kristallgittergebiete besitzen können (Smekal). Die beobachtete Zunahme der Gegenspannungsbildung bei Vermehrung und gleichmäßiger Verteilung der Kristallbaufehler steht damit in Übereinstimmung, wenn die Ionenwanderung auf Kristallbaufehler beschränkt und die gleichmäßigere räumliche Verteilung der Kristallbaufehler mit einer Abnahme der Anzahl wechselseitiger Verbindungswege verknüpft ist.

d) Das Tieftemperaturionenleitvermögen des Steinsalzes wird durch chemisch wie durch mechanisch verursachte Kristallbaufehler im gleichen Sinne beeinflußt.

Herrn Professor Dr. A. Smekal, der die Anregung zu dieser Arbeit gab, spreche ich meinen Dank für seine rege Teilnahme aus. Herrn Professor Dr. G. Hoffmann danke ich für sein wohlwollendes Interesse. Herrn Dr. E. Rexer bin ich für manche guten Ratschläge zu Dank verpflichtet.

Ein Teil der Apparate war von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt worden, wofür auch an dieser Stelle besonders gedankt sei.

Halle a. d. S., Institut für theoretische Physik.

Über die Streuung von schnellen Elektronen nach der Diracschen Theorie.

Von **J. Meixner** in Gießen.

(Eingegangen am 25. Juni 1934.)

Näherungsweise Berechnung der relativistischen Wellenfunktion *im ganzen Raum* für die Streuung einer ebenen Elektronenwelle am Atomkern.

§ 1. Das Problem der elastischen Streuung von Elektronen an Atomkernen nach der Diracschen Theorie ist näherungsweise von N. F. Mott[1]) durch Aufsummieren der Teilströme mit vorgegebenem Impulsmoment, von F. Sauter[2]) nach dem Bornschen Verfahren gelöst worden. Die Berechnung liefert das *asymptotische* Verhalten der zugehörigen Wellenfunktion und damit die relativistische Verallgemeinerung der Rutherfordschen Streuformel (bis auf Glieder der Ordnung αZ, wo Z = Kernladungszahl, α = Feinstrukturkonstante). Im folgenden wird in derselben Näherung die betreffende Wellenfunktion (einfallende Welle + Streuwelle) *im ganzen Raume* berechnet.

In der Schrödingerschen (nichtrelativistischen) Wellenmechanik gehört die Aufgabe, eine Wellenfunktion zu finden, die eine einfallende ebene Welle und eine vom nackten Kern gestreute Kugelwelle darstellt, zu den mathematisch streng lösbaren Stoßproblemen. Diese Wellenfunktion hat eine mathematisch einfache Gestalt, ihr asymptotisches Verhalten gibt die nichtrelativistische Rutherfordsche Streuformel, und die Kenntnis ihres Verhaltens im ganzen Raume hat sich als nützlich erwiesen bei der Behandlung der Beugung und Bremsung von Elektronen[3]), sowie der Ausstrahlung bei der Bremsung von Protonen und Elektronen[4]). — Die hier berechnete relativistische Wellenfunktion ist, wenigstens in der angegebenen Näherung, von einer kaum weniger einfachen Gestalt.

Als Ansatz für die gesuchte relativistische Wellenfunktion ergibt sich der übliche, nämlich eine Entwicklung nach Legendreschen Polynomen. Die Berechnung der Koeffizienten geschieht jedoch nicht durch Vergleich mit der Entwicklung der ebenen Welle nach Legendreschen Polynomen. Vielmehr wird der Ansatz aus der Greenschen Funktion der Dirac-Gleichung entwickelt. Die Greensche Funktion ist eine Lösung der Dirac-Gleichung, die im Quellpunkt eine Singularität hat, in dem Sinne, daß bei der Be-

[1]) N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 440, 1929; **135**, 429, 1932. — [2]) F. Sauter, ZS. f. Phys. **86**, 818, 1933. — [3]) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. (5) **11**, 257, 1931. — [4]) O. Scherzer, ebenda (5) **13**, 137, 1932.

rechnung des Elektronenstroms im Quellpunkt die Divergenz nicht verschwindet, d. h. daß aus ihm Elektronen herausströmen (bzw. in ihn hineinströmen). Rückt nun der Quellpunkt ins Unendliche, so wird aus der dem Quellpunkt entströmenden Kugelwelle eine ebene Elektronenwelle. Aus der Greenschen Funktion wird dann gerade die gesuchte Wellenfunktion (einfallende ebene Welle + Streuwelle[1]).

§ 2. Die Integralgleichung

$$(E - E_n) \int G_E(P, Q)\, \psi_n(Q)\, \mathrm{d}\tau_Q = \psi_n(P) \tag{1}$$

soll als Lösungen die Eigenfunktionen der Diracschen Gleichung

$$\left\{ \sum_{i=1}^{3} \gamma_i \frac{\partial}{\partial x_i} + \gamma_4 \varkappa (E_n - V(x, y, z)) - \varkappa E_0 \right\} \psi_n(P) = 0 \tag{2}$$

haben. Dadurch wird der Kern der Integralgleichung (1), die Greensche Funktion $G_E(P, Q)$, definiert. Ihre Haupteigenschaften sind

$$G_E(P, Q) = \sum_n \frac{\psi_n(P)\, \bar{\psi}_n(Q)\, \gamma_4}{E - E_n}, \tag{3}$$

$$\left\{ \sum_{i=1}^{3} \gamma_i \frac{\partial}{\partial x_i} + \gamma_4 \varkappa (E - V) - \varkappa E_0 \right\} G_E(P, Q) = \varkappa \gamma_4 \delta(P, Q), \tag{4}$$

wenn

$$\int \bar{\psi}_n \gamma_4 \psi_m \, \mathrm{d}\tau = \tfrac{1}{4} (1 + i\gamma_1\gamma_2)(1 + \gamma_4) \delta_{nm} = \tfrac{1}{4} \Gamma_0 \delta_{nm}. \tag{5}$$

$\delta(P, Q)$ ist die Diracsche δ-Funktion.

Tritt neben das diskrete Spektrum noch ein kontinuierliches, so wird dieses in (3) durch eine Integration berücksichtigt, die zur Summe hinzutritt. Liegt E im kontinuierlichen Spektrum, so wird der Integrationsweg in die negativ imaginäre Halbebene verschoben. Dies entspricht einer positiven Ergiebigkeit des Quellpunktes, d. h. einer Elektronenquelle, im Gegensatz zur Verschiebung des Integrationsweges in die positiv imaginäre Halbebene, einer Elektronensenke entsprechend[2]).

Falls das Potential V im Unendlichen stärker als r^{-1} verschwindet, lassen sich die Eigenfunktionen des kontinuierlichen Spektrums in zwei Teile ψ^1 und ψ^2 aufspalten mit dem asymptotischen Verhalten

$$\psi^1 \sim \frac{e^{i\lambda r}}{r}, \qquad \psi^2 \sim \frac{e^{-i\lambda r}}{r}. \tag{6}$$

[Im Falle des Coulomb-Potentiales tritt hier bekanntlich eine geringe Modifikation ein[3]).]

---

[1]) Siehe auch A. Sommerfeld, a. a. O.; J. Meixner, Math. ZS. **36**, 677, 1933. — [2]) Die Begründung und die Bedeutung dieses Verfahrens sind ausführlich dargestellt in J. Meixner, a. a. O., § 1. — [3]) Siehe z. B. N. F. Mott u. H. S. W. Massey, Atomic Collisions, S. 33. Oxford 1933.

In der Entwicklung

$$G_E(P,Q) = \sum_n \frac{\psi_n(P)\,\overline{\psi}_n(Q)\,\gamma_4}{E - E_n} + \int \frac{\psi_\varepsilon(P)\,\overline{\psi}_\varepsilon(Q)\,\gamma_4}{E-\varepsilon}\,\mathrm{d}\varepsilon \tag{7}$$

wird für $\overline{\psi}_\varepsilon(Q)$ diese Aufspaltung durchgeführt. Das Integral in (7) geht von $-\infty$ bis $-mc^2$ und von $+mc^2$ bis $+\infty$. Die Wege, die vom negativen und vom positiven kontinuierlichen Energiespektrum herrühren, lassen sich unter der Voraussetzung $r_Q > r_P$ und unter Festhaltung der Punkte $\pm mc^2$ für das Integral mit $\overline{\psi}^1_\varepsilon(Q)$ in die negativ imaginäre ε-Ebene, für das Integral mit $\overline{\psi}^2_\varepsilon(Q)$ unter Beachtung des Residuums im Punkte $\varepsilon = E$ in die positiv imaginäre ε-Ebene verschieben, dort jeweils aneinanderschließen und von beiden Seiten an die Strecke $-mc^2 \leqq \varepsilon \leqq +mc^2$ heranschieben.

Es scheint eine allgemeine Eigenschaft zu sein, daß die beiden Integrale längs dieser Strecke sich gegen die Summe in (7) wegheben. Für unsere Zwecke genügt es jedoch, zu wissen, daß Summe und Integrale für einen Quellpunkt im Unendlichen exponentiell verschwinden.

Das Residuum im Punkte $\varepsilon = E$ liefert

$$G_E(P,Q) = -2\pi i\,\psi_E(P)\,\overline{\psi}^2_E(Q)\,\gamma_4, \quad r_Q > r_P; \tag{8}$$

entsprechend

$$G_E(P,Q) = -2\pi i\,\psi^1_E(P)\,\overline{\psi}_E(Q)\,\gamma_4. \quad r_Q < r_P.$$

Die obigen Formeln ändern sich bei Entartung des Eigenwertes des kontinuierlichen Spektrums. Der wichtigste Fall ist der eines Potentials V, das nur von r abhängt. Dann gilt für $r_Q > r_P$

$$G_E(P,Q) = -2\pi i \sum_{k,m,\sigma} \psi_{E,k,m,\sigma}(P)\,\overline{\psi}^2_{E,k,m,\sigma}(Q)\,\gamma_4 \tag{9}$$

und Entsprechendes für $r_Q < r_P$. Für die Entartungsparameter gilt

$$k = 1, 2, 3, \ldots; \quad k-1 \geqq m \geqq -k; \quad \sigma = \mathrm{I}, \mathrm{II}.$$

Insbesondere läßt sich infolge der Radialsymmetrie des Problems der Quellpunkt auf die Achse des Polarsystems legen. Dann bleiben zu jedem k und σ nur Glieder mit $m = 0$ und $m = -1$.

§ 3. Die Greensche Funktion der Dirac-Gleichung ohne Potential spielt dieselbe Rolle wie die Funktion $-e^{-i\lambda r}/4\pi r$ für die Schwingungsgleichung. Sie berechnet sich aus der Gleichung (in der nun Q als Koordinatenanfangspunkt gewählt ist)

$$\Big(\sum_{i=1}^{3} \gamma_i \frac{\partial}{\partial x_i} + \gamma_4 \varkappa E - \varkappa E_0\Big) G_E(P) = \varkappa \gamma_4 \delta(P).$$

Daraus, mit $\lambda = \varkappa \sqrt{E^2 - E_0^2}$

$$(\Delta + \lambda^2) G_E(P) = \Big(\sum_{i=1}^{3} \gamma_i \frac{\partial}{\partial x_i} + \gamma_4 \varkappa E + \varkappa E_0\Big) \varkappa \gamma_4 \delta(P).$$

Diese inhomogene Schwingungsgleichung läßt sich nun nach bekanntem Verfahren integrieren und liefert nach einfacher Rechnung unter Beachtung der Bedeutung der Differentialquotienten von $\delta(P)$

$$G_E(P) = -\frac{e^{i\lambda r}}{4\pi r}\left[\sum_{i=1}^{3}\gamma_i\cos(r\,x_i)\left(i\lambda-\frac{1}{r}\right)+\gamma_4\varkappa E+\varkappa E_0\right]\varkappa\gamma_4. \quad (10)$$

Rückt nun der Quellpunkt ins Unendliche der positiven z-Achse (= Polarachse) so entsteht daraus die ebene Welle

$$G_E(P,Q) = \frac{e^{i\lambda r_Q}}{4\pi r_Q}e^{-i\lambda z}(i\lambda\gamma_3-\gamma_4\varkappa E-\varkappa E_0)\varkappa\gamma_4. \quad (11)$$

Der Faktor $e^{i\lambda r_Q}/4\pi r_Q$ kann, als vom Aufpunkt P und den γ-Operatoren unabhängig, fortgelassen werden.

§ 4. Wir beschränken uns nun auf das Coulomb-Potential $V=-e^2Z/r$. Die in Betracht kommenden Eigenfunktionen lauten
für $m=0$:

$$\psi_{\mathrm{I}} = \left\{U_{\mathrm{I}}[P_k^1 e^{i\varphi}-\gamma_1\gamma_3 k P_k]+V_{\mathrm{I}}[\gamma_3 P_{k-1}^1 e^{i\varphi}+\gamma_1 k P_{k-1}]\right\}\frac{\Gamma_0}{4N},$$

$$\psi_{\mathrm{II}} = \left\{U_{\mathrm{II}}[P_{k-1}^1 e^{i\varphi}+\gamma_1\gamma_3 k P_{k-1}]+V_{\mathrm{II}}[\gamma_3 P_k^1 e^{i\varphi}-\gamma_1 k P_k]\right\}\frac{\Gamma_0}{4N},$$

und für $m=-1$:

$$\psi_{\mathrm{I}} = \left\{U_{\mathrm{I}}[k P_k+\gamma_1\gamma_3 P_k^1 e^{-i\varphi}]+V_{\mathrm{I}}[\gamma_3 k P_{k-1}-\gamma_1 P_{k-1}^1 e^{-i\varphi}]\right\}\frac{\Gamma_0}{4N},$$

$$\psi_{\mathrm{II}} = \left\{U_{\mathrm{II}}[k P_{k-1}-\gamma_1\gamma_3 P_{k-1}^1 e^{-i\varphi}]+V_{\mathrm{II}}[\gamma_3 k P_k+\gamma_1 P_k^1 e^{-i\varphi}]\right\}\frac{\Gamma_0}{4N}.$$

Dabei ist

$$U = \sqrt{E+E_0}\,e^{i\lambda r}r^{\nu-1}[(B\mp k)X+(\nu-A)Y],$$
$$V = i\sqrt{E-E_0}\,e^{i\lambda r}r^{\nu-1}[(B\mp k)X-(\nu-A)Y].$$

Das obere Zeichen gilt im Falle $\sigma=\mathrm{I}$, das untere im Falle $\sigma=\mathrm{II}$.

$$X=F(\nu-A,\ 2\nu+1,\ -2i\lambda r),\quad Y=F(\nu-A+1,\ 2\nu+1,\ -2i\lambda r).$$

$$\frac{1}{N^2}=\frac{\varkappa^2}{4\pi k}\frac{e^{-i\pi A}}{4\pi\lambda}\frac{(2\lambda)^{2\nu}}{\Gamma(2\nu+1)^2}|\Gamma(\nu+A)|^2\text{*}).$$

Bezeichnungen:

$$\varkappa=\frac{1}{\hbar c};\quad \alpha=\frac{e^2}{\hbar c};\quad \lambda=\varkappa\sqrt{E^2-E_0^2};\quad \nu=\sqrt{k^2-\alpha^2Z^2}$$

$$A=\alpha Z i\cdot\frac{E}{\sqrt{E_2-E_0^2}};\quad B=\frac{E_0}{E}A;\quad \varepsilon=i\sqrt{\frac{E-E_0}{E+E_0}}.$$

*) F. Sauter, Ann. d. Phys. (5) **9**, 217, 1931.

Der Funktion ψ^2 entspricht der Anteil $\frac{1}{2}F_2$ der konfluenten hypergeometrischen Funktion $F = \frac{1}{2}F_1 + \frac{1}{2}F_2$[1]).

Werden nun die Eigenfunktionen für das Coulomb-Feld in (9) eingesetzt und die $\overline{\psi}^2(Q)$ durch die asymptotischen Darstellungen für große r_Q ersetzt, so ergibt sich nach einigen Umformungen

$$\left.\begin{aligned} G_E(P,Q) = &-2\pi i \cdot \frac{\varkappa^2 e^{-i\pi A}}{16\pi^2\lambda}\sqrt{E+E_0}\,\frac{e^{i\lambda r_Q}}{r_Q}\,(2i\lambda r_Q)^A \\ &\cdot\{(\Sigma_1\gamma_3\gamma_1+\Sigma_2\gamma_1)(\cos\varphi+\gamma_1\gamma_2\sin\varphi)+(\Sigma_3+\Sigma_4\gamma_3)\} \\ &\cdot\tfrac{1}{2}(1+\gamma_4)(1+\varepsilon\gamma_3). \end{aligned}\right\} \quad (12)$$

Der Faktor in der ersten Zeile hängt weder vom Aufpunkt P noch von den γ-Operatoren ab und kann daher weggelassen werden. Die Σ_i haben die Bedeutung

$$\left.\begin{aligned} \Sigma_1 = &\sqrt{E+E_0}\,\frac{e^{i\lambda r}}{r\sin\vartheta}[-B(1-\cos\vartheta)\Sigma_{\mathrm{I}}-(1+\cos\vartheta)\Sigma_{\mathrm{II}} \\ &\qquad -(1-\cos\vartheta)\Sigma_{\mathrm{III}}]. \\ \Sigma_2 = &\,i\sqrt{E-E_0}\,\frac{e^{i\lambda r}}{r\sin\vartheta}[B(1-\cos\vartheta)\Sigma_{\mathrm{I}}-(1+\cos\vartheta)\Sigma_{\mathrm{II}} \\ &\qquad -(1-\cos\vartheta)\Sigma_{\mathrm{III}}], \\ \Sigma_3 = &\sqrt{E+E_0}\,\frac{e^{i\lambda r}}{r}[B\Sigma_{\mathrm{I}}-\Sigma_{\mathrm{II}}+\Sigma_{\mathrm{III}}], \\ \Sigma_4 = &\,i\sqrt{E-E_0}\,\frac{e^{i\lambda r}}{r}[B\Sigma_{\mathrm{I}}+\Sigma_{\mathrm{II}}-\Sigma_{\mathrm{III}}], \end{aligned}\right\} \quad (13)$$

wobei

$$\left.\begin{aligned} \Sigma_{\mathrm{I}} = &\sum_{k=1}^{\infty}(-2i\lambda r)^{\nu}\frac{\Gamma(\nu-A)}{\Gamma(2\nu+1)}k(P_k+P_{k-1}) \\ &\qquad F(\nu-A,\,2\nu+1,\,-2i\lambda r), \\ \Sigma_{\mathrm{II}} = &\sum_{k=1}^{\infty}(-2i\lambda r)^{\nu}\frac{\Gamma(\nu-A)}{\Gamma(2\nu+1)}k^2(P_k-P_{k-1}) \\ &\qquad F(\nu-A,\,2\nu+1,\,-2i\lambda r), \\ \Sigma_{\mathrm{III}} = &\sum_{k=1}^{\infty}(-2i\lambda r)^{\nu}\frac{\Gamma(\nu-A+1)}{\Gamma(2\nu+1)}k(P_k+P_{k-1}) \\ &\qquad F(\nu-A+1,\,2\nu+1,\,-2i\lambda r). \end{aligned}\right\} \quad (14)$$

[1]) J. Meixner, a. a. O., S. 698.

§ 5. Um die Reihen (14) aufzusummieren, führen wir die Vernachlässigung ein, daß wir durchweg ν durch k ersetzen; d. h. die folgenden Rechnungen gelten für $Z^2 \ll 137^2$. Nun wird die Summierung durch den Kunstgriff von Gordon[1]) geleistet, indem wir die geringfügige Verallgemeinerung seiner Integraldarstellung

$$F(ia+l, m, \xi) = \frac{e^{-\pi a}}{2\pi i}\frac{\Gamma(l)\,\Gamma(ia+1)}{\Gamma(ia+l)}\oint s^{-ia-1}(1-s)^{ia+l-1}F\big(l, m, \xi(1-s)\big)\,ds \qquad (15)$$

in die Summen (14) einsetzen. [Dabei läuft der Integrationsweg um die Punkte $s=0$ und $s=1$ im positiven Sinn. Auf der negativ reellen Halbachse ist $\arg s = \pi$, $\arg(1-s) = 0$.] Diese Integraldarstellung führt die Wellenfunktionen des Coulomb-Feldes ($a \neq 0$) auf jene des feldfreien Raumes ($Z=0$, d. h. $a=0$) zurück.

Wir machen nun noch eine Zwischenbemerkung über den Fall des feldfreien Raumes. Setzen wir in (12), (13), (14) $Z = A = B = 0$, so liefert ein Vergleich von (11) und (12), die ja jetzt übereinstimmen müssen,

$$\Sigma_1^0 = \Sigma_2^0 = 0,\ \Sigma_3^0 = -2i\lambda\sqrt{E+E_0}\,e^{-i\lambda z},\ \Sigma_4^0 = -2\lambda\sqrt{E-E_0}\,e^{-i\lambda z}.$$

Daraus ergeben sich Σ_{II}^0 und Σ_{III}^0. Σ_I^0 ist nichts anderes als die bekannte Entwicklung von $e^{-(1+\cos\vartheta)i\lambda r} - 1$ nach Legendreschen Polynomen von $\cos\vartheta$. Also ist

$$\left.\begin{aligned}
\Sigma_I^0 &= \sum_{k=1}^{\infty}\xi^k\frac{k!}{2k!}(P_k + P_{k-1})F(k, 2k+1, \xi) = e^{\frac{1+\cos\vartheta}{2}\xi} - 1,\\
\Sigma_{II}^0 &= \sum_{k=1}^{\infty}\xi^k\frac{k!\,k}{2k!}(P_k - P_{k-1})F(k, 2k+1, \xi)\\
&= -\frac{1-\cos\vartheta}{2}\xi\, e^{\frac{1+\cos\vartheta}{2}\xi},\\
\Sigma_{III}^0 &= \sum_{k=1}^{\infty}\xi^k\frac{k!\,k}{2k!}(P_k + P_{k-1})F(k+1, 2k+1, \xi)\\
&= \frac{1+\cos\vartheta}{2}\xi\, e^{\frac{1+\cos\vartheta}{2}\xi}.
\end{aligned}\right\} \qquad (16)$$

Nach Einsetzen von (15) in (14) und Vertauschen von Integration und Summation treten gerade die Reihen (16) auf, die durch die rechts stehenden

[1]) W. Gordon, ZS. f. Phys. **48**, 180, 1928.

Ausdrücke ersetzt werden. Die dann verbleibenden Integrale sind Integraldarstellungen von konfluenten hypergeometrischen Funktionen. Damit wird

$$\left.\begin{aligned}
\Sigma_1 &= i\lambda\Gamma(1-A)\sqrt{E+E_0}\,e^{-i\lambda r\cos\vartheta}\cdot\sin\vartheta\cdot(B-A)F(A+1,2,\varrho),\\
\Sigma_2 &= i\lambda\Gamma(1-A)i\sqrt{E-E_0}\,e^{-i\lambda r\cos\vartheta}\cdot\sin\vartheta\cdot(-B-A)F(A+1,2,\varrho),\\
\Sigma_3 &= i\lambda\Gamma(1-A)\sqrt{E+E_0}\,e^{-i\lambda r\cos\vartheta}[(1+\cos\vartheta)(A-B)F(A+1,2,\varrho)\\
&\qquad -2F(A,1,\varrho)],\\
\Sigma_4 &= i\lambda\Gamma(1-A)i\sqrt{E-E_0}\,e^{-i\lambda r\cos\vartheta}[(1+\cos\vartheta)(-A-B)F(A+1,2,\varrho)\\
&\qquad +2F(A,1,\varrho)],
\end{aligned}\right\}\quad(17)$$

wo $\varrho = i\lambda r\,(1+\cos\vartheta)$.

§ 6. Die Greensche Funktion (12) ist bei der Darstellung der γ-Operatoren durch Matrizen einer vierreihigen und vierspaltigen Matrix äquivalent. Jede ihrer Spalten entspricht einer vierkomponentigen Diracschen Wellenfunktion (einfallende ebene Welle + Streuwelle). Von diesen vier Spalten sind jedoch je zwei zueinander proportional. Die zwei verschiedenen ergeben sich z. B. durch rechtsseitige Multiplikation von (12) mit $(1-\varepsilon\gamma_3)(1+i\gamma_1\gamma_2)$ bzw. mit $(1-\varepsilon\gamma_3)\gamma_1\gamma_3(1+i\gamma_1\gamma_2)$ und lauten, von unwesentlichen Faktoren abgesehen,

$$G_1 = (\Sigma_3 + \Sigma_2 e^{-i\varphi}\gamma_1 + \Sigma_4\gamma_3 - \Sigma_1 e^{-i\varphi}\gamma_1\gamma_3)\,\Gamma_0, \qquad (18a)$$

$$G_2 = (\Sigma_1 e^{i\varphi} - \Sigma_4\gamma_1 + \Sigma_2 e^{i\varphi}\gamma_3 + \Sigma_3\gamma_1\gamma_3)\,\Gamma_0. \qquad (18b)$$

Es sei erwähnt, daß auch bei anderem Potentialverlauf sich nur zwei Wellenfunktionen der Gestalt (18a) und (18b) ergeben, und nicht vier, wie man zunächst aus der Spaltenzahl der Matrix $G_E(P,Q)$ schließen möchte. Es hängt dies natürlich mit der Zahl der Eigenwerte einer Spinkomponente zusammen.

Auf die Berechnung des Stromes $\overline{G}_i\vec{\gamma}\,G_i$ soll nicht näher eingegangen werden. Es sei nur noch gesagt, daß für jede lineare Kombination von G_1 und G_2 (d. h. für jede Spinrichtung) sich in unserer Näherung die Rutherfordsche Streuformel in der Gestalt ergibt, wie sie Mott und Sauter (siehe § 1) erhielten, nämlich

$$N_{\text{relativistisch}} = N_{\text{nicht relativistisch}}\cdot(1-\beta^2)\left(1-\beta^2\cos^2\frac{\vartheta}{2}\right).$$

Gießen, Institut für theoretische Physik, Juni 1934.

Beitrag zur Kenntnis des normalen Kathodenfalls.

Von **Eugene W. Pike** in Princeton.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 1. Juli 1934.)

Die vorstehende kurze Mitteilung berichtet über die Ergebnisse einer ausgedehnten Untersuchung, die später a. a. O. ausführlich erscheinen soll. Es scheint zur Zeit nicht möglich zu sein, auch unter Anwendung aller Vorsichtsmaßregeln reproduzierbare Werte für den normalen Kathodenfall zu erhalten und hier wesentlich weiter zu kommen. R. Seeliger.

Während der letzten drei Jahre wurde vom Verfasser eine große Zahl Messungen des normalen Kathodenfalls ausgeführt. Kathoden aus den Metallen Pt, Ni, Au, Cu, Ag, W, Mo, Ta, und Cd wurden in abgeschmolzenen Röhren durch langsames Abdampfen auf polierte Glasplatten hergestellt; der Druck betrug dabei etwa $3 \cdot 10^{-8}$ mm Hg. Die Metalle, in Drahtform (außer Cd), waren von höchster käuflicher Reinheit; sie waren durch stundenlanges Erhitzen bis fast auf den Schmelzpunkt in reinem, strömendem Wasserstoff oder in fortdauernd gereinigtem Argon weiter gereinigt. Das Cadmium war mehrfach im Hochvakuum destilliert und dann in einem Röhrchen abgeschmolzen. Die Edelgase waren durch Mischmetallbogen in abgeschmolzenen Glasgefäßen gereinigt; die Gase wurden dann durch Zerstörung dünner innerer Glaswände in die Kathodenzellen eingelassen. Die Reinheit des Gases wurde durch Messung der Funkenspannung mit und ohne Bestrahlung [Methode von Penning[1])] geprüft. Dies geschah in den Kathodenzellen gleichzeitig mit den Messungen des Kathodenfalls. Die Unreinheiten betrugen weniger als $3 \cdot 10^{-5}$%.

Der normale Kathodenfall wurde als die kleinste Spannung gemessen, bei der eine Entladung erhalten blieb zwischen der Kathode und einer gitterförmigen Wolframdrahtanode; diese hatte in jeder Zelle denselben Abstand und die gleiche Form (Fig. 1). Mehrere dieser Zellen, eine für jedes Metall, waren nebeneinander zusammen mit einem Ionisationsmanometer an eine lange Röhre angeschmolzen, in deren Achse zwei thorierte Wolframdrähte als Getter angebracht waren. Mittels durchbrechbarer innerer Glaswände konnte das ganze mehrere Male durch eine lange, mit flüssiger Luft gekühlte Kapillarröhre mit einer Pumpe verbunden werden. Dadurch konnte man die drei Edelgase, eines nach dem anderen, zu denselben Kathoden einlassen und wieder auspumpen.

[1]) F. M. Penning, ZS. f. Phys. **57**, 729, 1929.

Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

a) Innerhalb eines gewissen Druckbereichs, der vom Abstand Anode—Kathode allein merklich abhing (genügender Wandabstand vorausgesetzt)

Fig. 1a.

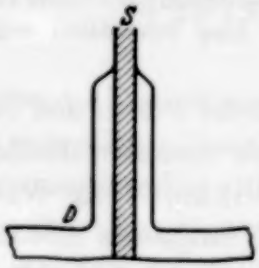


Fig. 1b.

Fig. 1a. Längsdurchschnitt einer Kathodenzelle.
***A* Wolframdrahtanode. *K* Kathode. *M* Metalldraht. *S* Stromführung zur Kathode.**

Fig. 1b. Einzelheit bei *D*.
Der Wolframdraht *S* wird durch das Glas bei *D* durchgeschmolzen, dann die ganze Oberfläche *K* plangeschliffen und hochpoliert. Dann wird die Kathodenschicht aufgedampft.

und innerhalb des benutzten Strombereichs (0,1 bis 0,01 mA) war der normale Kathodenfall druck- und stromunabhängig.

Tabelle

Metall	He	Ne	Ar
Pt $\varphi = 6{,}3-5{,}3$	194	178	192 (235)
Ni $\varphi = 4{,}9-5{,}0$	181 (168)	172 (144)	160 (186)
Au $\varphi = 4{,}9$	180	184	194
Cu $\varphi = ?$	204	200	196
Ag $\varphi = 4{,}73$	184	170	168 (154)
W $\varphi = 4{,}54$	155 (161)	153	143 (137)
Mo $\varphi = 4{,}15$	171	160	145
Ta $\varphi = 4{,}15$	171	158	156
Cd $\varphi = 4{,}1$			(123)

b) Es war unmöglich, selbst durch alle geschilderten Vorsichtsmaßnahmen in verschiedenen Versuchsserien reproduzierbare Werte des normalen Kathodenfalls zu bekommen. Die Abweichungen waren ganz unregelmäßig, und betrugen bis 30 Volt. Die vorstehende Tabelle gibt die in zwei Versuchsperioden erhaltenen Werte (zweite Serie in Klammern), die an sich als gleich zuverlässig gelten müssen.

c) Eine und dieselbe Kathodenoberfläche kann sich gegen verschiedene Edelgase ganz verschieden benehmen. Dies stellte sich besonders deutlich bei Mo und Ta heraus. Die Kathodenfälle für Mo—Ne und Ta—Ne einerseits bzw. Mo—He und Ta—He andererseits waren identisch, dagegen waren die Kathodenfälle für Mo—Ar und Ta—Ar etwa 14 Volt verschieden. Man kann deshalb von einem eindeutigen Zusammenhang zwischen dem normalen Kathodenfall und z. B. der Austrittsarbeit φ der Elektronen aus der Kathode nicht sprechen.

Die Arbeit wurde hauptsächlich im Palmer Physical Laboratory zu Princeton (N. J.) unter Prof. H. D. Smyth, teils im Institut für Theoretische Physik zu Greifswald unter Prof. R. Seeliger, ausgeführt. Ich möchte auch an dieser Stelle den beiden Herren meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Princeton, N. J., USA., Palmer Physical Laboratory.

Die Sichtbarmachung der stehenden Ultraschallwellen in durchsichtigen festen Körpern.

I. Optische Untersuchung an einem Piezo-Quarz.

Von **E. Hiedemann, H. R. Asbach** und **K. H. Hoesch** in Köln.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 3. Juli 1934.)

Die stehenden Ultraschallwellen in festen Körpern werden zunächst in einem Piezo-Quarz optisch abgebildet. Der Streifenabstand im Quarz war gleich dem Quotienten aus Quarzdicke in der Schwingungsrichtung und Ordnungszahl der Harmonischen, in welcher der Quarz erregt wurde. Die Gesamtzahl der Streifen war gleich der Ordnungszahl der Harmonischen.

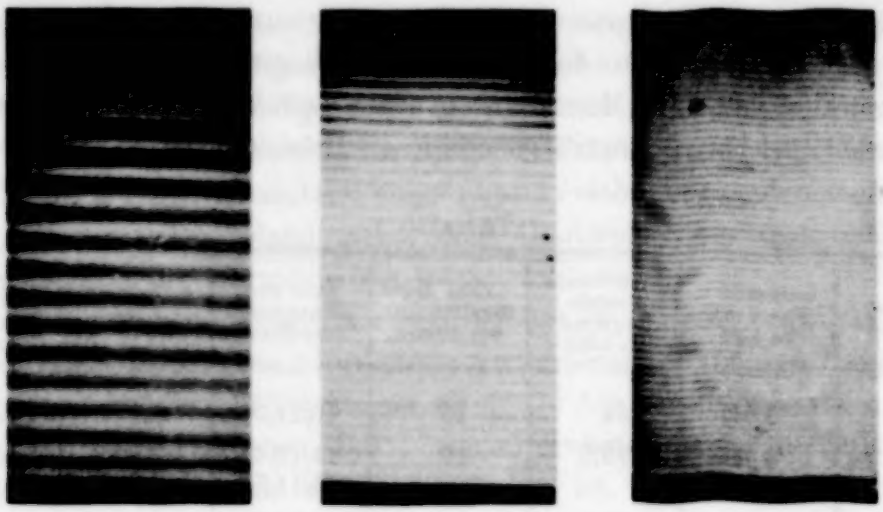
R. Lucas und P. Biquard[1]) konnten nachweisen, daß ein in einer sehr hohen Frequenz erregter Quarz ebenso als optisches Gitter wirken kann, wie eine von Ultraschallwellen durchsetzte Flüssigkeit. Nachdem Ch. Bachem, E. Hiedemann und H. R. Asbach[2]) gezeigt hatten, wie man das Schallwellengitter optisch abbilden kann, lag es nahe, auf die gleiche Weise das entsprechende Gitter in einem Schwingquarz selbst abzubilden[3]). Die optische Anordnung war die gleiche, wie in den zitierten Arbeiten[2]). Als Schwingquarz wurde eine Platte von $30 \times 30 \times 15\ mm^3$ benutzt. Die Quarzplatte war ebenso wie der verwendete Spezialhalter von der Firma Dr. Steeg & Reuter (Bad Homburg) nach unseren Angaben angefertigt worden. Der Halter bestand aus einer 9 mm starken quadratischen Messingplatte von $30 \times 30\ mm^2$ Fläche, welche als untere Elektrode diente. An einer Seite des Messingblocks war eine Pertinaxplatte angeschraubt, welche die mikrometrisch verschiebbare obere Elektrode trug. Beide Elektroden waren vergoldet. Auf die untere Elektrode wurde der Quarz mit der quadratischen Fläche aufgelegt. Die obere Elektrode berührte den Quarz nicht. Der Luftspalt zwischen Quarz und Elektrode wurde auf eine optimale Dicke eingestellt. Es wurde die Dickenschwingung des Quarzes untersucht. Die optische Achse der Anordnung war senkrecht zu den rechteckigen Flächen des Quarzes.

Der Quarz wurde auf verschiedenen Harmonischen — von der 13. bis zur 61. — erregt. Es wurde dabei so verfahren, daß der Schwingeinsatz des Quarzes nach der Methode von Lucas und Biquard an der Beugungs-

---

[1]) R. Lucas u. P. Biquard, Journ. d. phys. et le Radium (7) **3**, 464, 1932; siehe auch P. Debye u. F. W. Sears, Proc. Nat. Acad. Amer. **18**, 410, 1932. — [2]) Ch. Bachem, E. Hiedemann u. H. R. Asbach, Nature **133**, 176, 1934; ZS. f. Phys. **87**, 734, 1934.; **88**, 395, 1934. — [3]) H. R. Asbach, E. Hiedemann u. K. H. Hoesch, Naturwissensch. **22**, 465, 1934.

wirkung des Schallwellengitters festgestellt wurde. Dann wurde bei dieser Frequenz die optische Anordnung in die Anordnung zur Sichtbarmachung nach Bachem, Hiedemann und Asbach umgeändert und das Streifenbild photographiert. Die Resonanzkurve des Quarzes in dieser Anordnung ist so spitz, daß die Einstellung der Frequenz mittels der Beugungserscheinungen zweckmäßig war, weil diese sich — vor allem bei höheren Frequenzen — bequemer feststellen lassen als die Gitterbilder. Der Quarz wurde in seiner ganzen Höhe von Licht durchsetzt, um möglichst eine Abbildung des ganzen Schallwellengitters im Quarz zu erhalten. Fig. 1



17. Harmonische 39. Harmonische 61. Harmonische

Fig. 1. Das Ultraschallwellengitter in einem Quarz bei verschiedenen Harmonischen.

zeigt das Schallwellengitter im Quarz bei der 17., der 39. und der 61. Harmonischen. Leider ist auf den ersten beiden Bildern ein Streifen so schwach, daß er zwar auf den Platten gut beobachtbar war, aber auf den Abzügen nicht mehr zu erkennen ist. Die Verschiedenheit des Streifenabstandes bei den verschiedenen Harmonischen ist augenfällig.

Eine relative Vergleichung der Streifenabstände auf den verschiedenen Platten wäre ohne weiteres möglich gewesen, da auf den Platten die Quarzdicke als Vergleichsmaßstab dienen kann. Da die Abbildung der Quarzdicke das Abbildungsverhältnis abzulesen erlaubt, wäre auch eine Messung des Streifenabstandes ohne weiteres durch Ausmessung der Platten möglich gewesen. Hierauf wurde aber verzichtet und die Platten lediglich zur Feststellung der Streifenzahl bei den verschiedenen Harmonischen benutzt. Die Messung des Streifenabstandes geschah direkt in der folgenden Weise,

die prinzipiell für die Messung des Streifenabstandes am exaktesten ist[1]). Die Grundplatte unseres Versuchshalters stand auf einem vertikal mittels einer Mikrometerschraube verschiebbaren Tisch. Die Streifen wurden auf einen Schirm projiziert und es wurde die Vertikalverschiebung des Tisches gemessen, die vorgenommen werden mußte, damit „n" Streifen durch eine Marke auf den Schirm wanderten. Der so ermittelte Streifenabstand ist dann genau gleich der halben Ultraschallwellenlänge im Quarz. Die Frequenz der Harmonischen wurde mit einem Absorptionswellenmesser zuerst roh und dann mit einem Interferenzwellenmesser auf $1\,^0/_{00}$ genau bestimmt. Es ist natürlich leicht, die Genauigkeit sowohl der Frequenz- wie der Verschiebungsmessung erheblich zu steigern; jedoch wurde vorläufig hiervon abgesehen, da dies für die vorliegende Untersuchung nicht notwendig war und wir demnächst in einer ausführlichen Arbeit über die Ergebnisse solcher in Angriff genommenen Präzisionsmessungen berichten werden.

Tabelle 1.

Harmonische	Gemessene Frequenz in kHz	Berechnete Grundfrequenz in kHz	Zahl der Streifen auf der Platte	Zahl der gemessenen Streifen	Breite der Streifen	Berechneter Streifenabstand aus Quarzdicke
13	3 041	234	13	10/11,56	1,156	1,154
17	3 965	233,2	17	14/12,41	0,886	0,882
				13/11,55	0,888	
22	5 140	233,6	21	17/11,73	0,690	0,682
				17/11,60	0,682	
23	5 375	233,8	22—23	18/11,77	0,654	0,652
24	5 620	234,2	24	18/11,25	0,625	0,625
				18/11,36	0,631	
34	7 940	233,5	33	28/12,35	0,441	0,442
39	9 106	233,7	39	30/11,52	0,384	0,385
45	10 500	233,3	44	30/10,00	0,333	0,334
53	12 400	234,0	51—52	41/11,58	0,282	0,283
61	14 266	233,9	60—61	40/ 9,82	0,246	0,246

Die Tabelle 1 enthält die Resultate von zehn solchen Messungen. Die erste Spalte enthält die Ordnungszahl der Harmonischen, in welcher der Quarz erregt wurde. Diese Zahl wurde als die dem Quotienten aus gemessener Frequenz und anderweitig ermittelter Grundfrequenz nächst benachbarte ganze Zahl berechnet. Die folgende Spalte enthält die mit

[1]) H. R. Asbach, Ch. Bachem u. E. Hiedemann, ZS. f. Phys. **88**, 398, 1934.

Interferenzwellenmesser gemessene Frequenz in Kilohertz. In der dritten Spalte steht die aus gemessener Frequenz und Nummer der Harmonischen berechnete Grundfrequenz (berechnet unter Vernachlässigung einer eventuellen harmonischen Abweichung). In die folgende Spalte ist die Streifenzahl eingetragen, welche auf der Platte abgezählt wurde. Da auf drei Platten die Streifenzahl nicht mit voller Sicherheit festgestellt werden konnte, sind in diesen Fällen die Streifenzahlen angegeben, zwischen denen man schwanken konnte. In der fünften Spalte steht links die Zahl der Streifen, welche bei der rechts angegebenen Vertikalverschiebung des Quarzes durch eine Marke auf den Projektionsschirm wanderten. In einigen Fällen sind dabei je zwei Messungen mitgeteilt, aus denen man die in der jetzigen vorläufigen Anordnung erreichte Meßgenauigkeit erkennen kann. In der sechsten Spalte ist der Streifenabstand angegeben, welcher aus den Meßwerten der fünften Spalte berechnet wurde. In der letzten Spalte ist der Streifenabstand eingetragen, welcher vorhanden sein müßte, wenn der Streifenabstand gleich dem Quotienten aus Quarzdicke und Ordnungszahl der Harmonischen wäre.

Der gemessene Streifenabstand stimmt mit dem berechneten ausgezeichnet überein. Die Abweichung der gemessenen von den berechneten Werten ist in allen Fällen kleiner als 1%. Aus diesen Messungen dürfte ohne weiteres hervorgehen, daß — wie zu erwarten war — die Streifenzahl gleich der Ordnungszahl der Harmonischen ist.

Die Grundfrequenz des Quarzes wurde aus den Abständen der höheren Harmonischen — auch von vielen Harmonischen, die in der Meßtabelle nicht aufgeführt sind — ermittelt. Sie ergab sich zu rund 234 kHz. Da der Quarz mit der Angabe 204,5 kHz geliefert worden war, so war die aus den Harmonischen errechnete Grundfrequenz uns zunächst unerwartet. Die Eigenfrequenz von 204,5 kHz war von der Firma Dr. Steeg & Reuter in Cady-Schaltung gemessen worden. Da wir den Quarz als Resonator erregten und mit Luftspalt halterten, kontrollierten wir die Eigenfrequenz des Quarzes unter unseren Versuchsbedingungen; sie ergab sich zu 205,2 kHz. Die Abweichung dieser beiden Werte liegt durchaus im Rahmen der Änderung der Eigenfrequenz durch die Änderung der Halterung und Schaltung. Versuche, den Quarz auf hohen Vielfachen von 205,2 kHz anzuregen, blieben bisher erfolglos. Es konnten bei diesen Frequenzen weder die Beugungsbilder noch die Streifenbilder bisher festgestellt werden. Es mußte daher angenommen werden, daß der Quarz mehrere Eigenschwingungen besitzt, was bei seinen Dimensionen durchaus nicht verwunderlich wäre und was sich auch tatsächlich feststellen ließ.

Die Sichtbarmachung der stehenden elastischen Welle in Schwingquarzen nach unserer Methode dürfte eine brauchbare Ergänzung zu den bisherigen Methoden zur Untersuchung von Kristallschwingungen sein. Es sind Versuche im Gange, diese Methode auf beliebige durchsichtige Körper anzuwenden. Über die Ergebnisse dieser Versuche, sowie über weitere Messungen an Quarzkristallen wird demnächst berichtet werden.

Herrn Prof. Dr. H. Falkenhagen, dem Leiter der Abteilung für Elektrolytforschung am Physikalischen Institut der Universität Köln danken wir auch an dieser Stelle für wertvolle Ratschläge. Der Johann-Hamspohn-Stiftung an der Universität Köln sowie der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft verdanken wir die Mittel zur Durchführung dieser Arbeit.

Zusatz bei der Korrektur: Bei der Gautagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Jena am 23. bis 24. Juni 1934 war Herr Dr. E. Grossmann so freundlich, eine von uns gemachte Aufnahme des Ultraschallwellengitters in Quarz vorzuführen.

Köln, Abteilung für Elektrolytforschung, im Juni 1934.

Über die Verallgemeinerung des Michelson-Versuches.

Von **Ludwig Baumgardt** in Berlin.

(Eingegangen am 14. Mai 1934.)

Herleitung eines allgemeinen Ausdruckes für die Streifenverschiebung, welche Theorie nebst Lorentz-Kontraktionshypothese fordern, wenn die beiden Strahlenbündel im Interferometer je einen stark lichtbrechenden Körper durchsetzen. Durchrechnung eines Ausführungsbeispieles zu solchem „entscheidenden Experiment". Beziehung der rechnungsmäßigen Mindestverschiebung zur derzeit erreichten Meßgenauigkeit. Einfluß der Dispersion.

Das dem klassischen Versuch zugrunde liegende Interferenzprinzip ist bisher lediglich auf den besonderen Fall angewendet worden, in welchem der Brechungsindex $\approx$ *Eins*: Die zur Interferenz zu bringenden Lichtwellenbündel durchsetzen die atmosphärische Luft zwischen den Spiegeln.

In diesem Fall ist das als negativ angesprochene Ergebnis durch die Lorentz-Kontraktionshypothese (und durch die Begrenzung der Meßgenauigkeit) erklärbar, wenn man den Michelson-Versuch völlig isoliert betrachtet, fern von allen sonstigen Versuchen (wie Trouton-Noble Courvoisier, Tomaschek, Schaffernicht u. A.), ebenso von der Bewährung der Relativitätstheorie. Wenn aber die Strahlenbündel auf einem Teil ihres Weges ein optisches Medium von einem den Wert *Eins* erheblich überschreitenden Brechungsindex passieren, dann wird der Versuch zu einem experimentum cucis für die Theorie und für die Lorentz-Hypothese; beide zusammen fordern dann eine mit dem Brechungsindex (und dem Zerstreuungsvermögen) des zwischengeschalteten Mediums zunehmende, deutlich wahrnehmbare Verschiebung der Interferenzstreifen.

Die beiden Lichtweglängen sind von der Lichtgeschwindigkeit c/n im stark brechenden Medium abhängig, die Lorentz-Wegverkürzung dagegen — pro Längeneinheit $^1/_2\, v^2/c^2$ — ist von n unabhängig; ihre einzige Variable ist v[1]). Aus dieser Diskrepanz folgt — zunächst generell — die absoluttheoretische Notwendigkeit einer Streifenverschiebung.

In der Rechnung ist l die Länge des brechenden Körpers, t die Lichtzeit für Hin- und Herweg in ihm (der Rest des Lichtweges zwischen den Spiegeln, in Luft verlaufend, ist ohne erkennbaren Einfluß auf das Versuchsergebnis). Im Fresnelschen Lichtmitführungsfaktor mit der Lorentzschen Dispersionsergänzung, $\mu_0 = 1 - 1/n^2 - \lambda/n\, \mathrm{d}n/\mathrm{d}\lambda$, wird hier in der Rechnung

[1]) H. A. Lorentz, Abhandlgn. über theor. Phys., Leipzig 1907, I, 443; insbesondere S. 446 u. 447.

der Kürze halber das Dispersionsglied nebst Vorzeichen vorläufig durch $+\alpha/n$ ersetzt, zumal es bei normaler Dispersion den Fresnel-Faktor verstärkt. Die Erdgeschwindigkeit ist mit $[v]$ (demgemäß β mit $[\beta]$) bezeichnet, weil bei der Behandlung des Michelson-Versuches mit v gewöhnlich lediglich die Erdumlaufgeschwindigkeit gemeint ist, hier aber etwaige höhere Bewertung der Erdgeschwindigkeit in der Schlußbeziehung offen gehalten werden soll.

Parallel der Richtung der Erdbewegung ergibt sich die Lichtzeit zu

$$t_1 = l\left[\frac{1}{\frac{c}{n}+[v]\left(1-\frac{1}{n^2}+\frac{\alpha}{n}\right)-[v]}+\frac{1}{\frac{c}{n}-[v]\left(1-\frac{1}{n^2}+\frac{\alpha}{n}\right)+[v]}\right]$$
$$= l\left[\frac{1}{\frac{c}{n}-[v]\left(\frac{1}{n^2}-\frac{\alpha}{n}\right)}+\frac{1}{\frac{c}{n}+[v]\left(\frac{1}{n^2}-\frac{\alpha}{n}\right)}\right]. \qquad (1)$$

Der Lichtmitführung wird danach in der Weise Rechnung getragen, daß in den für den klassischen Versuch geltenden Beziehungen jetzt an die Stelle von v das Produkt $[v]\,(1/n^2 - \alpha/n)$ gesetzt wird. Dies gilt auch für den zweiten Lichtweg, der durch die Erdbewegung ebenfalls mit $[v]$ (und zwar komponentiell) zusammenhängt. Aus $t_1 = 2\,l/c\,(1 + v^2/c^2)$ im klassischen Versuch wird hier

$$t_1 = 2\,l\,\frac{n}{c}\left(1+[v]^2\frac{n^2}{c^2}\left(\frac{1}{n^2}-\frac{\alpha}{n}\right)^2\right),$$

analog

$$t_2 = 2\,l\,\frac{n}{c}\left(1+\frac{1}{2}[v]^2\frac{n^2}{c^2}\left(\frac{1}{n^2}-\frac{\alpha}{n}\right)^2\right). \text{ [1]}$$

---

[1]) Eine andersartige Herleitung der Lichtzeit senkrecht zur Erdbewegung, erheblich umständlicher jedoch sehr anschaulich, findet sich in Astron. Nachr. **246**, Nr. 5881, 6. Dort kommt La Rosa zum gleichen Wert. Da er die (sehr bedeutsame) Lorentzsche Erweiterung des Fresnelschen Mitführungskoeffizienten nicht mitberücksichtigt, ist beim Vergleich unser α gleich Null zu setzen.

Statt hier l ist dort d_2 gesetzt,
„ „ n „ „ n_2 „
„ „ c/n „ „ c_2 „
„ „ $[v]$ „ „ v „
„ „ t_2 „ „ $t_1'' = 2\,t_1'$ gesetzt.

La Rosa erhält:

$$t_1'' = 2\,t_1' = 2\,\frac{d_2}{c_2}\left(1+\frac{1}{2}\,\frac{v^2}{c_2^2\,n_2^4}\right) = 2\,l\,\frac{n}{c}\left(1+\frac{1}{2}\,\frac{[v]^2}{c^2\,n^2}\right)$$

wie wir bei $\alpha = 0$.

So gehen die bekannten Beziehungen für die Lichtweglängen, deren Differenz und für die Streifenverschiebung ΔZ gegen die Mittellage bei Drehung um 90° über in:

$$\left.\begin{aligned} e_1 &= 2l\left[1+[\beta]^2\left(\frac{1}{n}-\alpha\right)^2\right]\cdot\left(1-\frac{1}{2}[\beta]^2\right) = 2l\left[1+[\beta]^2\left(\left(\frac{1}{n}-\alpha\right)^2-\frac{1}{2}\right)\right] \\ e_2 &= 2l\left[1+\frac{1}{2}[\beta]^2\left(\frac{1}{n}-\alpha\right)^2\right] \end{aligned}\right\}. \tag{2}$$

$$e_2 - e_1 = l[\beta]^2\left[1-\left(\frac{1}{n}-\alpha\right)^2\right]. \tag{2a}$$

$$\Delta Z = 2\frac{l}{\lambda}[\beta]^2\left[1-\left(\frac{1}{n}-\alpha\right)^2\right] = 2l[\beta]^2\underbrace{\left[\frac{1-\left(\frac{1}{n}+\lambda\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}\lambda}\right)^2}{\lambda}\right]}_{\text{„Optischer Faktor“}}. \tag{3}$$

Zur Prüfung der Ausführungsmöglichkeit eines solchen Versuchs war in erster Linie die Feststellung erforderlich, in welcher Höchstlänge die beiden lichtbrechenden Körper aus optisch homogenem Material (etwa Glasvollzylinder von einigen cm² Querschnittsfläche) hergestellt werden können.

Der Firma Carl Zeiss-Jena habe ich nicht nur die einschlägigen Ermittlungen zu verdanken, sondern darüber hinaus auch die Auswahl dreier Glasarten (hergestellt bei dem Jenaer Glaswerk Schott u. Gen.), die für den vorliegenden Zweck besonders geeignet sind. Als Höchstlänge ergab sich bei der beanspruchten optischen Homogenität eine solche von 245 mm. Auf eine dieser Glasarten, ein Flintglas mit der Bezeichnung F_2, bezieht sich nachstehende numerische Zusammenstellung, welche die Auswertung der Schlußbeziehung (3) enthält. Für $[v]$, $[\beta]$ ist lediglich die Erd*umlauf*geschwindigkeit (mit 30 km/sec) angesetzt, weil Höhe und Richtung der sonstigen Erdgeschwindigkeit vorerst nicht feststehen. Die Wellenlänge ist mit 5461 Å beziffert (Hg).

Zusammenstellung.

n	$\mathrm{d}n/\mathrm{d}\lambda$	Optischer Faktor	$2l$	$[\beta]^2$	ΔZ
1,6241	— 1155	12 730	49,0	10^{-8}	$6{,}25\cdot10^{-3}$

Bei der Jenaer Wiederholung des klassischen Versuchs[1]) wäre eine periodisch verlaufende, ausschließlich auf die Erdbewegung zurückzuführende

[1]) G. Joos, Ann. d. Phys. **7**, 385, 1930.

Streifenverschiebung von $^1/_{1000}$ Breite noch sicher festzustellen gewesen[1]), trotzdem die aus irgendwelchen anderen Ursachen stammende Verschiebung bis gegen $^4/_{1000}$ Streifenbreiten anstieg[2]). Die von der Theorie und der Lorentz-Kontraktionshypothese geforderte, schon bei einer Erdgeschwindigkeit von 30 km/sec mehr als *sechsmal so große periodisch verlaufende* Verschiebung müßte danach sicher festzustellen sein, wenn Theorie und Lorentz-Hypothese in Ordnung gehen.

Bemerkenswert ist die beträchtliche Vergrößerung des „Optischen Faktors" und damit des Effektes durch die Dispersion: 11,6% bei der hier behandelten Glasart F_2.

[1]) G. Joos, l. c. S. 405. — [2]) G. Joos, l. c. S. 404, Fig. 11.

Zur thermodynamischen Theorie der Zustandsgleichung.

Von **W. Jacyna, S. Derewjankin, A. Obnorsky** und **T. Parfentjew** in Leningrad.

(Eingegangen am 2. Juni 1934.)

Theorie und Erfahrung finden in der thermodynamischen Zustandsgleichung vollständige und harmonische Synthese.

Problemstellung und Grundvoraussetzungen.

Es wird gewöhnlich vorausgesetzt, daß die Zustandsgleichung der Körper vom Standpunkt der formalen Thermodynamik vollständig unbestimmt bleibt[1]). Betrachten wir aber die Thermodynamik als Wissenschaft, die aus der tiefsten Verallgemeinerung des Beobachtungsmaterials über die Naturvorgänge geboren ist, eventuell die thermodynamische Behandlungsweise — wenigstens bei Anwendungen auf die Zustände unserer Natur — als Methode, die mit den *existenzfähigen* Erscheinungen eng verbunden ist, so können wir vielmehr vermuten, daß die thermodynamischen Hauptsätze der Zustandsgleichung reeller Körper bestimmte, wenn auch sehr allgemeine Forderungen auferlegen[2]). Offenbar bedarf die obenerwähnte Fragestellung der bestimmten Realitätskriterien, welche wir im folgenden nach H. Hausen[3]) als „Existenzbedingungen" oder auch als „Auswahlbedingungen" bezeichnen wollen.

Dementsprechend ist bei unseren Schlußfolgerungen überall vorausgesetzt, daß

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t \lesseqgtr 0\,(a). \quad \psi \gtreqless 0\,(b) \quad \text{und} \quad v > 0\,(c) \tag{1}$$

ist, wobei p den äußeren Druck, v das Volumen, t die Celsiussche Temperatur und $\psi = \psi(t)$ die absolute thermodynamische Temperatur (Kelvin-Skale) bezeichnet.

1. *Formen der Zustandsgleichung für Körper, deren Beschaffenheit durch die Bedingung $c_v = c_v(t)$ bzw. $c_p = c_p(t)$ bestimmt ist.*

§ 1. Erstes Theorem. Aus der bekannten thermodynamischen Formel

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_t = A\psi\left(\frac{\partial^2 p}{\partial \psi^2}\right)_v \frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}t}$$

---

[1]) Vgl. z. B. J. A. Beattie u. Osc. C. Bridgeman, Proc. Amer. Acad. **63**, 229, 1928 u. a. — [2]) Es ist ja selbstverständlich, daß dabei auch der Zusammenhang zwischen der absoluten thermodynamischen Temperaturskale ψ und der empirischen Temperatur t eine bestimmte Form hat. — [3]) Helmuth Hausen, ZS. f. Phys. **30**, 277, 280, 1924.

erhalten wir unter der Bedingung $c_v = c_v(t)$ die Differentialpartialgleichung zweiter Ordnung

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial \psi^2}\right)_v = 0,$$

deren allgemeines Integral die Form

$$p = \psi \varphi_v(v) + \zeta_v(v) \tag{2}$$

hat, wobei der „Kohäsionsdruck" $-\zeta_v(v)$ für reelle Körper *jedenfalls* beim hinreichend großen Volumen v_1 verschwinden muß, d. h.

$$\zeta_v(v_x) = 0 \tag{3}$$

für alle $v_x \geqq v_1$ ist. Also muß diese Funktion auch überhaupt aus der Gleichung (2) ausfallen. Tatsächlich ergibt sich aus (2) durch Differentiation bei $\psi = \text{const}$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t = \psi \frac{\mathrm{d}\varphi_v}{\mathrm{d}v} + \frac{\mathrm{d}\zeta_v}{\mathrm{d}v}. \tag{4}$$

Es ist dabei das Gebiet der Zustände bestimmt, welche im allgemeinen bei verschiedenen Temperaturen bzw. Drucken für sämtliche Volumina $0 < v < \infty$ (mit $v \lessgtr v_1$ einschließlich) wirklich realisierbar sind.

Weiter erhalten wir aus (4) für $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t = 0$[1]) eine *Reihe* von besonderen Temperaturen

$$\psi_k = -\frac{\left(\frac{d\zeta_v}{dv}\right)}{\left(\frac{d\varphi_v}{dv}\right)}, \tag{5}$$

welche wir das „kritische Temperaturgebiet" für betrachtete Formen der Zustandsgleichung (2) nennen. Hier ist zu beachten, daß ψ_k wie auch $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t = 0$ für verschiedene Volumina mit $v \lessgtr v_1$ einschließlich stets mit Rücksicht auf die Auswahlbedingungen (1) bestimmt werden müssen. Ist nun für sämtliche Volumina $\psi_k = 0$ und sofort, wegen $\frac{\mathrm{d}\varphi_v}{\mathrm{d}v} \neq 0$, auch $\frac{\mathrm{d}\zeta_v}{\mathrm{d}v} = 0$, so ist mit Rücksicht auf (3) also auch das Theorem bewiesen.

Da aber $\mathrm{d}\zeta_v/\mathrm{d}v$ und $\mathrm{d}\varphi_v/\mathrm{d}v$ von der Temperatur unabhängig sind, so muß der Zähler in dem Ausdruck (5) auch überhaupt verschwinden

---

[1]) Die Erfüllung dieser Gleichung beim beliebigen Volumen ist eine experimentelle Tatsache, welche ja nur im begrenzten Temperaturgebiete besteht.

— wobei wegen (5) wieder $\psi_k = 0$ ist —, damit die Bedingungen (1a) und (1b) stets erfüllt werden können[1]), d. h.

$$\frac{\mathrm{d}\zeta_v}{\mathrm{d}v} = 0; \tag{6}$$

woraus mit Rücksicht auf (3)

$$\zeta_v(v) = 0 \tag{6'}$$

oder

$$p = \psi \varphi_v(v) \tag{7}$$

folgt.

Bekanntlich weicht die Funktion $\varphi_v(v)$ von der Form R/v nicht bedeutend ab, Setzen wir nun

$$\varphi(v) = \frac{p}{\psi} = \frac{R}{v + \chi_v(v)}, \tag{8}$$

wobei R eine Konstante ist und die Funktion χ_v nur von dem Volumen v abhängt, so erhalten wir

$$vp = R\psi - p\chi_v \tag{9}$$

und daraus

$$p = \frac{R\psi}{v} - \frac{p}{v}\chi_v \tag{10}$$

oder auch

$$v = \frac{R\psi}{p} - \chi_v. \tag{11}$$

---

[1]) In der Tat; nehmen wir an, daß $\frac{\mathrm{d}\zeta_v}{\mathrm{d}v} \neq 0$ und folglich $\psi_k \neq 0$ ist, so können wir, bei $\frac{\mathrm{d}\varphi_v}{\mathrm{d}v} \neq \infty$, nur folgende beiden Möglichkeiten, entweder

$$\frac{\mathrm{d}\zeta_v}{\mathrm{d}v} > 0 \quad \text{und} \quad \frac{\mathrm{d}\varphi_v}{\mathrm{d}v} < 0 \tag{I}$$

oder

$$\frac{\mathrm{d}\zeta_v}{\mathrm{d}v} < 0 \quad \text{und} \quad \frac{\mathrm{d}\varphi_v}{\mathrm{d}v} > 0 \tag{II}$$

betrachten, weil sonst $\psi_k < 0$ erscheint. Die Voraussetzungen (I) und (II) sind aber durch die Bedingung I (a) ausgeschlossen, weil entweder bei der Voraussetzung (I) fur alle $\psi < \psi_k$ oder bei der Voraussetzung (II) für alle $\psi > \psi_k$ der Differentialkoeffizient $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t$ positive Werte annimmt. Letzteres ist aus der Gleichung (4) und der Unabhängigkeit der Größen $\frac{\mathrm{d}\zeta_v}{\mathrm{d}v}$ und $\frac{\mathrm{d}\varphi_v}{\mathrm{d}v}$ von der Temperatur unmittelbar ersichtlich.

Somit ist in diesem Fall $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right) = 0$ und folglich der Joule-Effekt

$$\mu_J = \left(\frac{\delta t}{\delta p}\right)_U = \left(\frac{\delta t}{\delta v}\right)_U \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t = 0,$$

obwohl im allgemeinen für die Körper, deren Zustand durch die Gleichung (7) bestimmt ist, die spezifische Wärme c_p auch vom Druck abhängen kann und der Joule-Thomson-Effekt

$$\mu_J = \left(\frac{\delta t}{\delta p}\right)_J = \frac{A}{c_p}\left[\psi\left(\frac{\partial v}{\partial \psi}\right)_p - v\right] = \frac{A\chi_v}{c_p}$$

im allgemeinen *nicht* verschwindet.

§ 2. Zweites Theorem. Die allgemeine thermodynamische Grundbeziehung

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_t = -A\psi\left(\frac{\partial^2 v}{\partial \psi^2}\right)\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}t}$$

ergibt unter der Bedingung $c_p = c_p(t)$ die Form

$$v = \psi\varphi_p(p) + \zeta_p(p), \tag{12}$$

aus welcher wir in ähnlicher Weise wie im § 1

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t = \psi\frac{\mathrm{d}\varphi_p}{\mathrm{d}p} + \frac{\mathrm{d}\zeta_p}{\mathrm{d}p} \tag{12'}$$

erhalten.

Im Gegensatz zu dem oben erwänten Fall sind die Zustände mit $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t = 0$ für reelle Körper nur bei einigen besonderen Drucken realisierbar. Also können wir hier nur

$$\psi \leqq -\frac{\left(\frac{\mathrm{d}\zeta_p}{\mathrm{d}p}\right)}{\left(\frac{\mathrm{d}\varphi_p}{\mathrm{d}p}\right)} \tag{13}$$

erreichen. Da ζ_p und φ_p von der Temperatur unabhängig sind, so können wir ohne Änderung beider Funktionen und deren Ableitungen die Temperatur willkürlich verändern. Früher haben wir erklärt, daß ein Körper bei der Erniedrigung der Temperatur je nach Umständen sich zwei wesentlich verschiedenen Endzuständen, entweder dem „permanenten" oder bzw. dem „quasipermanenten" Gleichgewichte annähern kann[1]).

[1]) W. Jacyna, ZS. f. Phys. **30**, 372, 1924; **48**, 735, 1928; u. a. vgl. auch Phys. ZS. **28**, 908, 1928.

Im ersteren Falle stellt das Volumen der Körper eine erhebliche (wenn auch nicht unendliche) mit dem isothermisch zunehmenden Druck stark abnehmende Größe dar. Man erhält unter den gemachten Voraussetzungen für stetige φ_p bei $\psi \to 0$ aus (12) $\zeta_p = v_{\text{perm}}$ und weiter $\left(\frac{\mathrm{d}\zeta}{\mathrm{d}p}\right)_{\text{perm.}} < 0$, was sich aber mit den Auswahlbedingungen (1a) und (1b) in Verbindung mit der Beziehung (13) insofern im krassen Widerspruch befindet, als in dem betrachteten Falle die Funktion $\varphi_p(p)$ die Form R/p annimmt und somit auch $\frac{\mathrm{d}\varphi_p}{\mathrm{d}p} < 0$ ist. Betrachten wir nun die Zustände in der Nähe des quasipermanenten Gleichgewichts, wobei der Körper ein Maximum der Dichte und ein Minimum des Volumens σ_0^* anzunehmen strebt, so müssen wir im Grenzfall beim $\psi = 0$ auf Grund der Gleichung (12) das konventionelle Volumen der „toten Materie" $(\zeta_p)_{\psi=0} = \sigma_0^*$ und definitionsgemäß

$$\left(\frac{\mathrm{d}\zeta_p}{\mathrm{d}p}\right)_{\psi=0} = \frac{\mathrm{d}\sigma_0^*}{\mathrm{d}p} = 0$$

setzen. Dies kann aber den Bedingungen (1) und (13) nur unter der Annahme $\left(\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}v}\right)_{\psi=0} = 0$ genügen. Letztere ist freilich beim quasipermanenten Gleichgewicht von vornherein keineswegs ausgeschlossen. Also müssen wir in der allgemeinen Form der Zustandsgleichung die Konstante σ_0^* wenigstens aus theoretischen Gründen beibehalten, d. h.

$$[\zeta_p(p)]_{\psi=0} = \sigma_0^* = \text{const} \tag{14}$$

und folglich

$$v = \psi\,\varphi_p(p) + \sigma_0^* \tag{15}$$

schreiben.

Setzt man hier

$$\varphi_p(p) = \frac{v - \sigma_0^*}{\psi} = \frac{R}{p + \chi_p(p)}, \tag{16}$$

so folgt daraus für die Volumenergie

$$vp = R\psi - (v - \sigma_0^*)\chi_p + \sigma_0^* p \tag{17}$$

und hiermit

$$v = \frac{R\psi}{p} - \frac{v - \sigma_0^*}{p}\chi_p + \sigma_0^* \tag{18}$$

bzw.

$$p = \frac{R\psi}{v} - \frac{v - \sigma_0^*}{v}\chi_p + \frac{\sigma_0^*}{v}p. \tag{19}$$

Also ist auch hier der Joule-Thomson-Effekt

$$\mu_J = \frac{A}{c_p}\left[\psi\left(\frac{\partial v}{\partial \psi}\right)_p - v\right] = -\frac{A\sigma_0^*}{c_p}$$

im allgemeinen nicht Null, sondern negativ für $c_p > 0$.

Man kann freilich das konventionelle Volumen der „grenzverpackten toten Materie" σ_0^* nur als eine subatomare Größe betrachten[1]). Somit ist erklärt, daß in den für die Praxis wichtigsten Fällen gewöhnlich

$$\mu_J \cong 0 \quad \text{und} \quad v \cong \psi\varphi_p(p)$$

angenommen werden kann.

§ 3. Endlich nehmen wir an, daß bei dem betrachteten Körper die beiden Bedingungen

$$c_v = c_v(t) \quad \text{und} \quad c_p = c_p(t)$$

gleichzeitig erfüllt sind. Hiermit erhalten wir aus der Verbindung der Gleichungen (9) und (17)

$$\chi_v = \frac{v - \sigma_0^*}{p}\chi_p - \sigma_0^*, \tag{20}$$

was bedingungsweise entweder bei

$$\chi_p = ap \tag{21}$$

— mit der dimensionslosen Konstan[redacted], oder bei

$$\chi_v = \chi_p [redacted] = 0 \tag{22}$$

möglich ist.

---

[1]) C. G. Darwin, Phil. Mag. **27**, 506, 1914; auch A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges., 1924. Es ist σ_0^* von der van der Waalsschen Covolumenkonstanten b, $b_0 = b/4$ usw. überhaupt verschieden, weil hier die strengen Verhältnisse und funktionalen Abhängigkeiten in Betracht kommen. Betrachten wir z. B. die Dichte des materiellen Zustandes im Atomkerne als unabhängig von dem Druck und von der Temperatur der Körper und nehmen wir z. B. für Helium dessen Radius der Atomkerne nach Darwin und Sommerfeld etwas größer als beim Wasserstoff, d. h.

$$\varrho_{He} = 3 \cdot 10^{-13}\,\text{cm},$$

so erhalten wir für die obere Grenze der σ_0^*-Werte die verschwindend kleine Größe

$$m\sigma_0^* \leq 10^{-16}\,\text{m}^3/\text{kg mol} \quad \text{bzw.} \quad 10^{-10}/m\,\text{cm}^3/\text{kg}.$$

Also haben die beträchtlichen Abweichungen der reellen Körper von dem idealen Verhalten mit dieser Größe am wenigsten zu tun.

Im ersten Falle (21) erhalten wir die Systeme, deren Zustand durch die Gleichung

$$vp = R\psi - p[av - \sigma_0^*(a+1)]$$

bestimmt ist[1]), im zweiten Falle, d. h. unter der Bedingung (22) stimmen die Zustandsgleichungen (7) und (15) bzw. (9) und (17) mit der Clapeyronschen Form

$$vp = R\psi$$

vollständig überein.

II. *Allgemeine Formen der Zustandsgleichung der Körper.*

§ 4. c_v-Methode. Es sei für die betrachteten Körper

$$c_v = c_v(t, v) \tag{23}$$

gegeben. Auf Grund der allgemeinen thermodynamischen Beziehung des § 1 erhalten wir mit Hilfe der zweimaligen Integration beim konstantgehaltenen Volumen

$$\left.\begin{aligned} p &= \psi\varphi_v(v) + \frac{1}{A}\int \mathrm{d}\psi \int \frac{1}{\psi}\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_t \mathrm{d}\psi + \zeta_\varphi(v) \\ &= \psi\varphi_v(v) + F(t, v) + \zeta_\varphi(v), \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

wobei

$$\frac{1}{A}\int \mathrm{d}\psi \int \frac{1}{\psi}\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_t \mathrm{d}\psi = F(t, v) \tag{25}$$

ist. Bezeichnen wir noch

$$F(t, v) - \frac{p}{v}\chi_v = F_\varphi(t, v) \tag{26}$$

und

$$F_\varphi(t, v) + \zeta_\varphi(v) = f_v(t, v), \tag{27}$$

so folgt aus (24) mit Rücksicht auf (10), (26) und (27)

$$\left.\begin{aligned} p &= \frac{R\psi}{v} - \frac{p}{v}\chi_v + F(t, v) + \zeta_\varphi(v) \\ &= \frac{R\psi}{v} + F_\varphi(t, v) + \zeta_\varphi(v) = \frac{R\psi}{v} + f_v(t, v). \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

Man erhält daraus für die Volumenergie vp

$$\begin{aligned} vp &= R\psi - p\left\{\chi_v - \frac{v}{p}[F(t, v) + \zeta_\varphi(v)]\right\} \\ &= R\psi + v[F_\varphi(t, v) + \zeta_\varphi(v)] \end{aligned}$$

[1]) Diese Gleichung schließt auch die bekannte Tumlirz-Lindesche Form der Zustandsgleichung ein.

oder auch

$$vp = R\psi + v f_v(t, v). \tag{29}$$

Es ist also der „Virialteil" der erhaltenen Form der Zustandsgleichung mit Hilfe des explizite eingeführten Zusatzdruckes

$$\Delta p = f_v(t, v) \tag{30}$$

dargestellt.

§ 5. c_p- bzw. Plank-Jakobsche Methode. Falls $c_p = c_p(t, p)$ ist, so erhalten wir durch zweimalige Integration der thermodynamischen Grundgleichung des § 2

$$v = \psi \varphi_p(p) - \frac{1}{A} \int \mathrm{d}\psi \int \frac{1}{\psi} \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_t \mathrm{d}\psi + \zeta_\varphi(p). \tag{31}$$

Bezeichnen wir im folgenden

$$\frac{1}{A} \int \mathrm{d}\psi \int \frac{1}{\psi} \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_t \mathrm{d}\psi = \Theta(t, p), \tag{32}$$

$$\Theta_\varphi(t, p) = \Theta(t, p) + \frac{v - \sigma_0^*}{p} \chi_p, \tag{33}$$

$$f_p(t, p) = \Theta_\varphi(t, p) - \zeta_\varphi(p) \tag{34}$$

und endlich

$$\zeta_\sigma(p) = \zeta_\varphi(p) + \sigma_0^*, \tag{35}$$

so folgt aus (31) mit Rücksicht auf (32), (16), (18) und (33)

$$\left.\begin{aligned} v &= \psi \varphi_p(p) - \Theta(t, p) + \zeta_\varphi(p) \\ &= \frac{R\psi}{p} - \frac{v - \sigma_0^*}{p} \chi_p + \sigma_0^* - \Theta(t, p) + \zeta_\varphi(p) \\ &= \frac{R\psi}{p} - \Theta_\varphi(t, p) + \zeta_\sigma(p), \end{aligned}\right\} \tag{36}$$

oder endlich

$$v = \frac{R\psi}{p} - f_p(t, p). \tag{36'}$$

Es ist in der Nähe des absoluten Nullpunktes auf Grund der Nernstschen Versuche und Einstein-Debyeschen Theorie der spezifischen Wärme

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_{\psi = 0} = 0.$$

Also folgt aus (31)

$$v_{\psi = 0} = \sigma_0^* = \zeta_\varphi(p), \tag{37}$$

hiermit aus (36)

$$v = \frac{R\psi}{p} - \frac{v - \sigma_0^*}{p} \chi_p - \Theta(t, p) + 2\sigma_0^* \tag{38}$$

und schließlich aus (35)

$$\zeta_\sigma(p) = 2\,\zeta_\varphi(p) = 2\sigma_0^*. \tag{39}$$

Also erhält man für die Volumenergie

$$\begin{aligned} vp &= R\psi - (v - \sigma_0^*)\,\chi_p - p\,[\Theta(t,p) - 2\sigma_0^*] \\ &= R\psi - p\,[\Theta_\varphi(t,p) - 2\sigma_0^*] \end{aligned}$$

oder endlich

$$vp = R\psi - p f_p(t,p), \tag{40}$$

d. h. die Form der Zustandsgleichung, wobei anstatt des Zusatz- bzw. Kohäsionsdruckes Δp das Aggregationsvolumen („Volumendeviation")

$$\Delta v = f_p(t,p) \tag{41}$$

als *explizite* Funktion der Temperatur t und des Druckes p eingeht. Auch hier sind wenigstens in der gewöhnlichen Praxis die Glieder mit σ_0^* durch den Beobachtungsfehler verwischt. Was nun die allgemeine Charakteristik der beiden Methoden anbetrifft, so müssen wir bemerken, daß in der vorliegenden Theorie überall der Übergang zu dem Clapeyronschen Grenzzustand $vp = R\psi$ bei

$$p = 0$$

vorausgesetzt ist. Demgegenüber ist dieser Übergang bei den früheren Plank-Jakobschen Betrachtungen durch die Temperaturbedingung

$$T = T_{id} \quad \text{bzw.} \quad \psi = \psi_{id}$$

bestimmt und somit die Funktionen $\varphi_v(v)$ bzw. $\varphi_p(p)$ in den Gleichungen (7) und (15) mit den Clapeyronschen Formen R/v bzw. R/p identifiziert. Letzteres ist aber vom Standpunkt der neueren Untersuchungen nicht berechtigt[1]). Schließlich sind die Abweichungen des thermodynamischen Zustandes der reellen Körper von der Clapeyronschen Gleichung ($vp = R\psi$) einerseits und von dem $c_v(t)$- bzw. $c_p(t)$-System andererseits überhaupt verschieden und mit Hilfe der Funktionen $f_v(t,v)$ bzw. $f_p(t,p)$ und $F(t,v)$ bzw. $\Theta(t,p)$ wenigstens für die eigentlichen Gaszustände vollständig bestimmt.

§ 6. Die gegenseitige Umwandelbarkeit der beiden Zustandsgleichungsformen. Verbindet man die Gleichungen (29) und (40), so folgt die Bedingung

$$f_v(t,v) = -\frac{p}{v} f_p(t,p), \tag{42}$$

---

[1]) Vgl. z. B. J. R. Roebuck u. H. Osterberg, Phys. Rev. **43**, 60, 1933; **45**, 322, 1934. Es ist nämlich gezeigt, daß kein Zustand, sogar bei Helium unter den bemerkbaren Drucken auch bei höheren Temperaturen sich als der Clapeyronsche bezeichnen läßt.

die wir auch als Transformationsformel betrachten können. Also sind die beiden Formen der Zustandsgleichung ineinander umwandelbar[1]), und man braucht folglich nur mit einer von diesen beiden nach Willkür gewählten Formen als mit der allgemeinen Form der Zustandsgleichung zu operieren. Formaltheoretisch sind diese beiden Möglichkeiten völlig äquivalent, physikalisch sind sie aber grundsätzlich verschieden. Einerseits bietet die Form (36′) mit dem Aggregationsvolumen („Volumendeviation") die Vorzüge der bequemen und klaren thermodynamischen Interpretation.

Demgegenüber ist die Form (29) mit den bedeutenden Schwierigkeiten bei der Erklärung der Temperaturabhängigkeit und Vorzeichenänderung der Kraftwirkungen verbunden. Neuerdings ist diese Frage bei Helium mit Rücksicht auf experimentelle und theoretische Untersuchungen von Holborn, Holborn und Otto[2]), Roebuck und Osterberg (l. c.) besonders aktuell[3]). Andererseits ist die Form (36′) der Zustandsgleichung für die Berechnung des Joule-Thomson-Effektes und des Boyle-Gebietes sehr geeignet, weil dabei das Volumen v als eine explizite Funktion der

---

[1]) Man kann diese Schlußfolgerung ja auch a priori aus der Hypothese über die Existenz der für jeden Körper eigentümlichen vollständigen Zustandsgleichung mit Hilfe einfacher Deduktion erhalten. — [2]) Man kann aus den bekannten von L. Holborn und J. Otto u. a. durchgeführten Isothermenmessungen (vgl. z. B. ZS. f. Phys. **30**, 320, 1924; **33**, 1, 1925; **38**, 359, 1926 u. a.) den *negativen* Joule-Effekt μ_U bei He bestimmen. Auch J. R. Roebuck und H. Osterberg (l. c.) haben es heutzutage in Übereinstimmung mit unseren noch nicht veröffentlichten Daten nachgewiesen. — [3]) Es ist der dabei unzweifelhaft vorhandene negative Joule-Effekt durch die Assoziationsprozesse bei der Ausdehnung erklärlich und stellt jedenfalls einen Ausspruch über die Unentbehrlichkeit unserer Ansichten dar (ZS. f. Phys. **25**, 133, 1924; **37**, 304, 1926; **89**, 370, 1934; Acta Physica Pol. im Druck; Phys. Rev. im Druck u. a.). Zuerst sucht A. Brandt von der Dissoziations- bzw. Polymerisationshypothese ausgehend sogar den negativen Joule-Thomson-Effekt μ_J zu erklären und nimmt dabei an, daß bei Ausdehnung des Wasserstoffs eine Assoziation stattfindet. Beim Helium ist diese Erscheinung wegen äußerst schwacher „Assoziationsverbindungen" schon bei relativ niedrigen Temperaturen wirklich bemerkbar. Beim Wasserstoff und Neon wird aber der negative Joule-Effekt von anderen Prozessen begleitet und vermischt sich mit ihnen. Im allgemeinen erhält diese Auffassung in Verbindung mit den Ideenkreisen, die sich an den Ramanschen Effekt anknüpfen, die völlige physikalische Berechtigung. Allerdings ist hier ausdrücklich zu betonen, daß auf Grund des Jacynaschen Theorems bei der Berechnung der obenerwähnten Änderungen der inneren Energie und Temperatur nur die *thermodynamische* Zustandsgleichung ohne weiteres brauchbar ist.

Temperatur und des Druckes dargestellt ist[1]). Der Umstand gestattet uns leicht auch besondere Auswahlbedingungen für die Funktion $f(t, p)$ aufzustellen. Es scheint uns aber zweckmäßig zu sein, die Betrachtung der dazugehörigen allgemeinen Ausdrücke mit der konkreten Aufgabe über die Zustandsgleichung eines bestimmten gewählten Körpers zu verknüpfen.

Schluß und Zusammenfassung.

Am Schluß unserer Arbeit kehren wir zur Frage über die Funktionen $\zeta(v)$ und $\zeta(p)$ zurück. Zuerst verschwindet die Funktion $\zeta_v(v)$ aus der Gleichung (2) auf Grund des Jacynaschen Theorems (§ 1) und ebenfalls die Funktion $\zeta_p(p)$ aus der Gleichung (12), hier aber nur praktisch, wenigstens für eigentliche Gaszustände (§ 2, Fußnote, S. 336). Freilich kehren die beiden Funktionen in den allgemeinen Formen (24) und (31) als $\zeta_\varphi(v)$ und $\zeta_\varphi(p)$ aber nicht gleichartig wieder. Es ist nämlich $\zeta_\varphi(p)$ auf Grund der Nernstschen Theorie auch in dem Falle verschwindend klein (§ 5). Demgegenüber ist die Anwesenheit der Funktion $\zeta_\varphi(v)$ unter der allgemeinen Eigenschaftsbedingung $c_v = c_v(t, v)$ in der Gleichung (24) u. ff. wenigstens für kondensierte Zustände nicht ausgeschlossen, weil $\zeta_v(v)$ für wirkliche Körper bei kleinen Volumina beträchtlichen Einfluß erhalten kann[2]).

Zusammenfassend kann man sagen, daß 1. die Abweichungen der reellen Körperzustände vom Clapeyronschen System ($vp = R\psi$) sich mit Hilfe entweder von *Kraft*vorstellung — „Kohäsion" — oder *Raum*vorstellung — „Aggregation" ausdrücken lassen, 2. die beiden Ausdrücke ineinander umwandelbar sind, 3. gleichzeitige Einführung der beiden Vorstellungen in die Zustandsgleichung ist entbehrlich, und 4. die Raumvorstellung und das Operieren mit der „Volumendeviation" $\Delta v = f_p(t, p)$ bietet manche theoretische und praktische Vorzüge.

Leningrad, Mai 1934.

---

[1]) Über die Wichtigkeit solcher Form und Schwierigkeiten, die beim Operieren mit den anderen Formen der Zustandsgleichung auftreten, handelt eine Reihe von Untersuchungen [siehe z. B. Phillips, Journ. of Math. and Phys. **1**, 1, 1921; Tzu Ching Huang und Kuo Cheng Su, Sc. Reports Nat. Tsing Hua Univ. (A) **2**, 37, 1933 u. a.; vgl. auch J. A. Beattie u. Osc. C. Bridgeman, l. c. u. a.] — [2]) Vgl. z. B. B. F. Keyes, Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 589, 1919; **42**, 106, 1920; **45**, 2107, 1923; **48**, 3122, 1926; **49**, 1403, 1927 u. a.; auch J. A. Beattie u. Osc. C. Bridgeman, l. c. u. a.

Über die relativen Intensitäten der Banden des N_2 α-Systems, gemessen im Vakuumbogen und im Nachleuchten des aktiven Stickstoffes. Anregungsfunktion des Stickstoffnachleuchtens.

Von **Ferenc Cavalloni** in Budapest (Ungarn).

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Juni 1934.)

Es wurden die relativen Intensitäten der N_2 α-Banden zwischen 7700 und 5700 Å im Vakuumbogen und im Nachleuchten gemessen. Die Anregungsfunktion wurde ermittelt und daraus konnte die Kaplansche Auffassung des aktiven Stickstoffs auch quantitativ bestätigt werden.

Das Ziel dieser Arbeit war die Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeiten im N_2 α-Bandensystem und der zugehörenden Anregungsfunktion. Dazu war die Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeiten und der relativen Intensitäten der Banden nötig.

Nach Ornstein[1]) läßt sich die Intensität einer Bande in folgender Gestalt schreiben:

$$J = A \cdot \nu^4 \cdot p \cdot f(E_{v'}), \tag{1}$$

wo A eine Konstante, ν die Frequenz, p die Wahrscheinlichkeit des entsprechenden Quantumüberganges und $f(E_{v'})$ die sogenannte Anregungsfunktion ist. Letztere gibt bis auf einen konstanten Faktor die Zahl der Moleküle an, welche auf das $E_{v'}$-Anfangsenergieniveau der Bande angeregt sind. D. h.: $f(E_{v'})$ ist das statistische Gewicht des Niveaus. Bei sogenannter Temperaturanregung ist

$$f(E_{v'}) = e^{-\frac{Ev'}{kT}}, \tag{2}$$

wo k der Boltzmannsche Faktor und T die absolute Temperatur bedeuten. Nach Ornsteins Angaben können wir die Summenregel der Linienspektra auch auf Banden anwenden.

Wenn man innerhalb eines Bandensystems arbeitet, was auch hier der Fall ist, so muß man über sämtliche Quantenzahlen eines Vibrationsanfangsniveaus summieren. Dabei muß

$$\Sigma p = \text{const} \tag{3}$$

dasselbe sein in allen $v' = \text{const}$-Reihen der Bandenkantenschema (v' Anfangsvibrationsquantenzahl).

---

[1]) L. S. Ornstein u. H. Brinkman, Proc. Amsterdam **34**, 33, 1931.

Im Nachleuchten kann man in einer Zeile der Kantenschemata nur wenige Banden beobachten, also die Anregungsfunktion ist nicht einfach gleich $\sum \frac{J}{\nu^4}$. Darum wurden zuerst die Übergangswahrscheinlichkeiten aus der Intensitätsverteilung der Banden im Vakuumbogen ermittelt und dann wurde mittels dieser auf Grund der Formel (1) die Anregungsfunktion berechnet. Die p-Werte können nach Ornstein auf Grund einer empirischen Relation bestimmt werden, nach welcher in jeder $\Delta v' = \text{const}$-Folge

$$\log \frac{J}{\nu^4} = C \,.\, E_{v'} \tag{4}$$

(C Konstante, $E_{v'}$ Vibrationsenergie) ist. Aus Formeln (4) und (2) bekommt man p, falls T bekannt ist. Zur Kontrolle und zur Berechnung der ersten zwei p-Werte in jeder Folge diente die evidente Relation:

$$p_{v'v''} : p_{v'v^{*''}} = \frac{J_{v'v''}}{\nu^4_{v'v''}} : \frac{J_{v'v^{*''}}}{\nu^4_{v'v^{*''}}}, \tag{5}$$

wo v' die Anfangs-, v'' und $v^{*''}$ die Endvibrationsquantenzahlen bedeuten. Die effektive Temperatur wurde auf Grund der Summenregel bestimmt.

Zur Herstellung des Vakuumbogens diente ein Entladungsrohr von ungefähr 1 m Länge und 2 cm Durchmesser mit Aluminiumelektroden. Das Licht gelangte „end on" in den Hilgerschen E 1-Spektrographen. Die Stromstärke war 200 bis 300 mA. Die etwa 2000 Volt betragende Spannung gab ein Transformator, und zwar direkt, ohne Zwischenschaltung von Kondensatoren. Eine Kapselpumpe diente zum Durchsaugen des Stickstoffs durch das Rohr. Der Druck war 0,1 bis 0,2 mm. Die Aufnahmen wurden auf „Agfa Infrarot 810"-Platten gemacht. Die Auswertung geschah auf in meiner vorhergehenden Publikation[1]) beschriebene Weise. Als Maß der Intensität wurde der Flächeninhalt der Intensität-Wellenlänge-Kurve einer Bande gewählt. Die Ausmessung wurde durch einen von mir konstruierten einfachen Apparat sehr erleichtert.

Die im Vakuumbogen gemessenen Intensitäten der $N_2\,\alpha$-Banden sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Fig. 1 gibt die Intensitätsverteilung graphisch wieder.

---

[1]) In meiner ersten Publikation (ZS. f. Phys. **76**, 527, 1932) sind die von Kneser verwendeten Quantenzahlen eingetragen; diese sind nach Naudé unrichtig [siehe M. Naudé, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 114, 1932].

Tabelle 1.

$v' - v''$		λ	$\int I(\lambda)_H \, d\lambda$
Kneser	Naudé		
	2 — 0	7742	7,9
	3 — 1	7626	12,2
	4 — 2	7509	13,8
	5 — 3	7387	10,5
	6 — 4	7274	5,7
	7 — 5	7165	2,6
	4 — 1	6788	4,4
5 — 3	5 — 2	6704	6,7
6 — 4	6 — 3	6624	7,9
7 — 5	7 — 4	6545	6,9
8 — 6	8 — 5	6469	5,8
9 — 7	9 — 6	6394	4,6
10 — 8	10 — 7	6323	2,9
11 — 9	11 — 8	6252	1,9
12 — 10	12 — 9	6185	1,4
	5 — 1	6127	1,3
6 — 3	6 — 2	6076	2,4
7 — 4	7 — 3	6014	3,1
8 — 5	8 — 4	5959	3,6
9 — 6	9 — 5	5906	4,1
10 — 7	10 — 6	5855	4,7
11 — 8	11 — 7	5804	5,0
12 — 9	12 — 8	5755	4,5

Tabelle 2 enthält die $\frac{J}{\nu^4}$-Werte. In jedem Quadrat bezieht sich der obere Zahlenwert auf den Vakuumbogen, der untere auf das Nachleuchten.

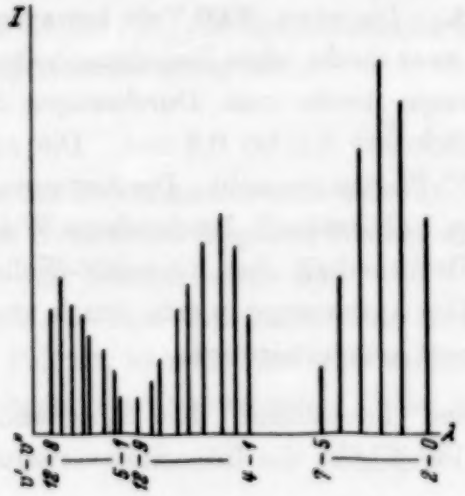


Fig. 1.

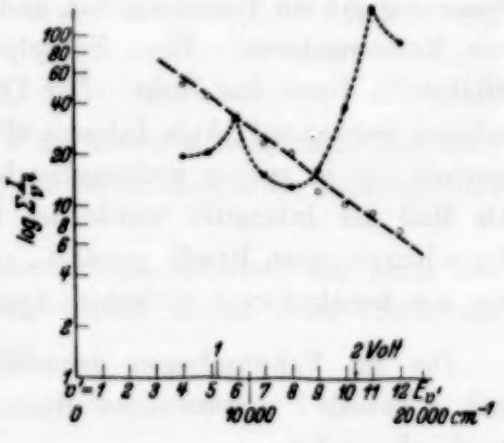


Fig. 2.

Die Einheiten sind willkürlich und sind so gewählt, daß die Intensität der (7, 4)-Bande in beiden Fällen dieselbe sei. Fig. 2 zeigt die log $\Sigma \frac{J}{\nu^4}$-

Kurven (Punkte: Vakuumbogen, Kreuze: Nachleuchten). Die für Vakuumbogen erhaltene Gerade zeigt, daß hier eine thermische, bzw. mit der thermischen analoge Anregung stattfindet. Als effektive Temperatur ergibt sich 8200° abs. D. h. die Verteilung der angeregten Moleküle ist eine solche, wie sie im Falle reiner Temperaturanregung bei 8200° auftreten würde[1]).

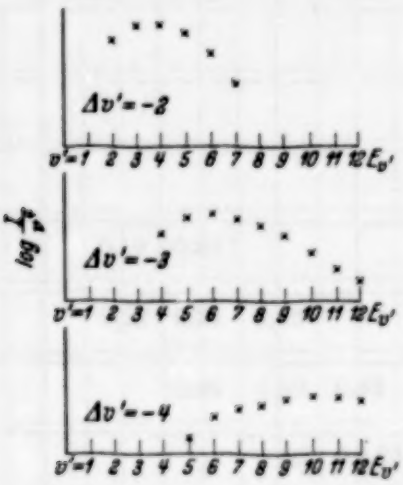


Fig. 3.

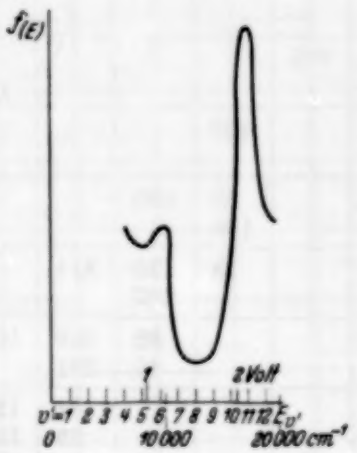


Fig. 4.

Fig. 3 zeigt, daß zur Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeiten in der Folge $\Delta v' = -2$ von $v' = 4$, in $\Delta v' = -3$ von $v' = 6$, in $\Delta v' = -4$ von $v' = 6$ die Formel (4) angewandt werden kann. Die zu kleineren v' gehörenden p-Werte sind auf Grund der Formel (5) berechnet. Sämtliche p sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Die Bedingung (3) ist um so weniger erfüllt, je kleiner v' ist, d. h. je mehr Banden ins Ultrarot fallen, wo also noch intensive Banden auftreten müssen. Fig. 4 stellt die Anregungsfunktion des aktiven Stickstoffs dar. Diese zeigt bei $v' = 6$ ein geringes, bei $v' = 11$ ein sehr deutliches Maximum.

Nach der heutigen Auffassung werden die im Endzustand der α-Banden sich befindenden metastabilen Moleküle durch Zusammenstöße metastabiler Atome[2]) angeregt. Die metastabilen Atome sind von zweierlei Art: im Zustand ^2P mit 3,56 Volt- und im Zustand ^2D mit 2,37 Volt-Energie. Dementsprechend zeigt die Anregungsfunktion zwei Maxima um 3,56 und 2,37 Volt über das $v' = 0$-Niveaus des Anfangszustandes. Die Figur

---

[1]) Näheres und ähnliches bei L. S. Ornstein u. H. Brinkman, l. c.; Proc. Amsterdam **34**, 1, 1931; R. C. Johnson u. N. R. Towde, Proc. Roy. Soc. London (A) **137**, 575, 1932. — [2]) Das Dasein metastabiler Atome und Moleküle hat Zoltáy Bay [ZS. f. phys. Chem. (B) **9**, 93, 1930] bestätigt.

Tabelle 2.

n'' / n'	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	$\sum \frac{J}{\nu^4}$ $n' = \text{const.}$
0											
1											
2	285										285
3		408									408
4		93 198	435								528 198
5		18	135 207	314							467 207
6			32 46	152 291	161						345 337
7				41 25	126 126	68					235 151
8					46 25	103 102	48				195 127
9						51 46	76 118				127 164
10						32	56 158	46 186			102 376
11							893	62 336	29 261		91 1490
12								621	50 203	21 97	71 921

zeigt, daß die Funktion bei $v' = 5$ sich wieder nach oben wendet. Mir scheint, daß sie bei niedrigen Quantenzahlen noch ein Maximum aufweist und zwar bei $v' = 0$. Die beim Dreierstoß freiwerdende 9,5 Volt-Dissoziationsenergie genügt nämlich zur Anregung der Moleküle nicht nur auf den 6 Volt-Energie enthaltenden Endzustand der α-Banden, sondern auch auf das $v' = 0$-Niveau des Anfangszustandes. Diesem Vorgang entspricht wahrscheinlich das dritte Maximum. Einen vollständigen Beweis für die Existenz dieses Maximums könnten nur Intensitätsmessungen im weiten Ultrarot bringen.

Wir haben also auf diese Weise für die heutige, im wesentlichen von Kaplan stammende Theorie des aktiven Stickstoffs einen auf quantitative Experimente beruhenden Beweis erhalten.

Tabelle 3.

n' / n''	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	$\sum_{n'} p$
0											
1											
2											
3											
4		0,19	0,91?								1,1
5		0,03	0,24	0,56							0,83
6			0,06	0,30	0,32						0,68
7				0,10	0,31	0,18					0,59
8					0,12	0,27	0,12				0,51
9						0,15	0,23				0,38
10							0,18	0,17			0,35
11								0,22	0,10		0,32
12									0,20	0,09	0,29

Die Untersuchungen wurden im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule zu Budapest (Direktor Herr Prof. Dr. B. Pogány) ausgeführt. Die benutzten Apparate verdankt das Institut dem Ungarischen Naturwissenschaftlichen Forschungsfond und der Széchenyi-Gesellschaft. Herrn Privatdozent Dr. R. F. Schmid bin ich für Anregung und mehrere wertvolle Ratschläge zum besten Dank verpflichtet.

H. Helmholtz und die Grundlagen der Geometrie.

Von **Hugo Dingler** in Darmstadt.

(Eingegangen am 19. Juni 1934.)

Es wird gezeigt, daß in dem Beweis von Helmholtz, daß die „freie Beweglichkeit der festen Körper" noch nicht die euklidische Geometrie liefere, sich eine Lücke befindet, durch die der Beweis hinfällig wird. Der Helmholtzsche Versuch einer apriorischen Deduktion der Geometrie aus den Bedingungen ihrer Möglichkeit (= freie Beweglichkeit der festen Körper) ist durchführbar.

1. H. Helmholtz hat sich in mehreren Aufsätzen mit den Grundlagen der Geometrie befaßt. Das zentrale Resultat seiner Studien war ungefähr folgendes: Er setzt eine Gruppe von Eigenschaften der Bewegung an, welche ihm in ihrer Gesamtheit eine „freie Beweglichkeit" von Körpern im Raume zu garantieren scheinen, und welche er jedenfalls als definierend für freie Beweglichkeit anspricht[1]).

Es ergibt sich analytisch, daß diese Bedingungen die Geometrie so weit bestimmen, daß neben der euklidischen nur noch die hyperbolische (und elliptische, falls die Gerade nicht als unendlich festgelegt wird) übrig bleiben[2]).

In der späteren Literatur hat sich dieses Resultat etwa in folgender Formulierung niedergeschlagen: Selbst wenn man die plausibelsten und natürlichsten Annahmen über freie Beweglichkeit der Körper im Raume macht, bleibt das konstante Krümmungsmaß des Raumes unbestimmt. Letzteres ist natürlich ein „gefühlsmäßiges", kein mathematisches Resultat, da die Begriffe „plausibel" und „natürlich" nicht definiert sind und erst entschieden werden müßte, ob nicht eine ebenso plausible und natürliche Zusatzbedingung zu den Helmholtzschen doch die euklidische Geometrie zu charakterisieren vermöchte.

2. Daß dies in der Tat der Fall ist, zeigt folgende Überlegung.

Sei

$$\mathrm{d}s^2 = \sum^{i,k} a_{ik}\,\mathrm{d}x_i\,\mathrm{d}x_k \quad (i, k = 1, 2, 3)$$

---

[1]) Helmholtz unterliegt dem Glauben, daß der Begriff der „freiesten Beweglichkeit eines festen Körpers im Raum" durch seine Forderungen eindeutig bestimmt sei. Diese Forderungen finden sich in seiner Arbeit (Wiss. Abh. II, S. 621 ff.) in endlicher Form. — [2]) Am 30. April 1868 schreibt Helmholtz an Schering: „Wie muß eine Größe von mehreren Dimensionen beschaffen sein, wenn in ihr feste Körper ... sich überall sollen continuierlich, monodrom und so frei bewegen können, wie die Körper im wirklichen Raum sich bewegen" (L. Koenigsberger, H. v. H. II, Bd. 138, Leipzig 1903).

das Linienelementquadrat eines Raumes R_3. Es werde dann die Forderung gestellt, daß die Parameterflächen $x_l = \text{const}$ durch die Parameterkurven x_l isometrisch aufeinander bezogen seien, so daß die Linienelemente sämtlicher Parameterflächen $x_l = \text{const}$ untereinander identisch sind. Das heißt aber, daß sie mit wechselndem x_l sich nicht ändern dürfen, daß also die Koeffizienten a_{ik} frei von x_l sein müssen.

$$\frac{\partial a_{ik}}{\partial x_l} = 0 \quad (i, k, l = 1, 2, 3).$$

Eine Translation einer Parameterfläche $x_l = \text{const}$, oder eines Körpers, längs der Parameterlinien x_l, die dieser Bedingung gehorcht, heiße „*isometrische Translation*". *Verlangen wir das Erfülltsein dieser Bedingung für sämtliche drei Parameter*, so ergibt sich, daß dann die Koeffizienten des Linienelementes des Raumes von allen drei Parametern frei sein müssen. Das heißt, daß sie Konstante sind, und damit ist das Linienelement (und der betreffende Raum) *euklidisch*[1]).

3. Geometrisch heißt das, daß es in einem Raum konstanter, nicht verschwindender Krümmung unmöglich ist, ein Parametersystem zu finden, so daß ein („starrer") Körper längs aller drei Scharen von Parameterkurven eine „*isometrische Translation*" ausführen kann. Denkt man sich die Parameterkurven als starre Drähte, so gibt es stets wenigstens eine Schar, längs deren ein starrer Körper, wenn er längs der Parameterlinien x_l durchbohrt ist, nicht deformationsfrei gleiten kann; es ist dann also unmöglich, die andere Schar so zu wählen, daß der Körper starr längs derselben verschoben werden kann. Im R_2 z. B. liegen die Verhältnisse so, daß z. B. auf der Kugel ein Flächenstück wohl längs der Parallelkreise, nicht aber längs der Meridiane eine isometrische Translation erfahren kann. Analog auf der Rotationsfläche der Traktrix [Pseudosphäre[2])].

4. Will man doch mit hier so vagen Begriffen wie „plausibel" oder „natürlich" oder „anschaulich" operieren, so ist zu sagen, daß die Möglich-

[1]) Ich habe diese Betrachtung zuerst angestellt in „Die Grundlagen der angewandten Geometrie", S. 150. Leipzig 1911. — [2]) Wird z. B. ein Flächenstück einer Rotationsfläche konstanter nichtverschwindender Krümmung in dieser so verschoben, daß eine Meridiankurve dabei dauernd in sich selbst gleitet, so beschreiben die übrigen Punkte des Stückes geodätische Äquidistanten zu diesem Meridian, die in sich selbst gleiten. Doch ist die dadurch erzeugte Kurvenschar unfähig, mit dem anderen System der Parameterlinien zusammen ein eindeutiges Parametersystem zu liefern, welches für die ganze Fläche gelten würde (z. B. kommen die Kurven des anderen Systems bei der Verschiebung des Stückes gar nicht zur Deckung, d. h. sie kommen nicht sukzessiv zur kongruenten Deckung, was zum Wesen der isometrischen Translation gehört).

keit der isometrischen Translation längs sämtlicher Parameterkurvenscharen diese Epitheta mindestens ebenso verdient wie die Helmholtzschen Forderungen. In der Tat dürfte gerade für den naiv anschaulich denkenden Menschen (der ja hier der entscheidende wäre) diese Forderung der isometrischen Translation eine ganz selbstverständliche sein, ja, er würde sich einen Raum, in dem diese nicht möglich ist, gar nicht vorstellen können bzw. sagen, daß das Bewegte dann eben kein starrer Körper wäre. Denn daß es in einem Raume R_3, wenn es in ein oder zwei Richtungen eine isometrische Verschiebung gibt, auch in der dritten Drähte so gespannt und durch Löcher des Körpers geführt werden können, daß er längs derselben ohne Sperrung verschoben werden kann, wird jeder instinktiv zu den Eigenschaften des Raumes und zu der freien Beweglichkeit der Körper rechnen.

5. Die Entscheidung bezüglich der sogenannten wirklichen Geometrie hängt dann logisch davon ab, was ich als starren oder besser „deformationsfreien" Körper (df. K.) definiere. Lebt jemand des Glaubens, daß diese Definition „empirisch" gewonnen werden könne, dann wird er den empirischen Verhältnissen die Entscheidung überlassen. Andererseits drängt sich aber aus dem Vorstehenden die Einsicht auf, daß man in *jedem* Raume durch geeignete Definition des deformationsfreien Körpers die euklidische Geometrie einführen kann, und der Gedanke, ob nicht das, was wir populär einen df. K. nennen, unbewußt durch solche Forderungen schon definiert sei. Helmholtz hat wohl ursprünglich der Gedanke vorgeschwebt, daß die „freie Beweglichkeit" die euklidische Geometrie bereits definiere. Hätte er eine Bestätigung dieser Meinung gefunden, dann würde er wohl gemeint haben, daß diese Forderung der freien Beweglichkeit sozusagen das Kantsche Apriori des Raumes darstelle (in seiner Jugend war er überzeugter Kantianer). Fügt man zu den Helmholtzschen Forderungen noch die der isometrischen Translation hinzu, dann hat man das, was wohl Helmholtz ursprünglich anstrebte.

In meinen „Grundlagen der Geometrie" (Stuttgart 1933) habe ich gezeigt, daß tatsächlich in der Praxis der df. K. auf diese Weise bestimmt und definiert wird (in der Technik, Feinmechanik usw.), und daß dies der Grund ist, warum unsere praktische Geometrie mit jeder Meßgenauigkeit die euklidische ist und dies stets bleiben wird.

6. Es besteht also der Umstand, daß die Verschiebung eines Flächenstückes einer Fläche konstanter, nichtverschwindender Krümmung auf dieser selbst ein Vorgang ist, der zwar innerhalb des euklidischen Raumes als einfache Verschiebung erscheint, intrinsec jedoch Eigenschaften besitzen kann, die ihn fundamental von der Verschiebung eines Ebenenstückes in

der Ebene unterscheiden. Es gibt auf jeder solchen Fläche und für jedes Flächenstück stets solche Verschiebungen, welche diese Unterschiede gegenüber der ebenen Translation besitzen. Dieser fundamentale Unterschied ist der, daß wenn längs der einen Schar der Parameterlinien eine isometrische Translation möglich ist, *es unmöglich ist, die andere Schar der Parameterlinien so zu wählen, daß auch längs ihr isometrische Translation möglich ist.* Oder aber, sie ist längs beider unmöglich. Diese Verhältnisse übertragen sich entsprechend auf die höheren Räume.

Es möchte auffallen, daß hier eine Aussage vorzuliegen scheint, welche über innere Eigenschaften eines gekrümmten Raumes gemacht wird und dabei den Begriff des Parametersystems wesentlich enthält. Doch ist das nur scheinbar. Die Aussage, daß es *kein* Parametersystem der geforderten Art gibt, befreit die Aussage von jeder Beziehung auf ein *bestimmtes* Parametersystem. Sie legt daher nur eine Art „Randeigenschaft" für sämtliche Parametersysteme fest, die eben dann eine charakterisierende Eigenschaft des betreffenden Raumes ist.

7. Man kann nun, wie ich in „Die Grundlagen der Geometrie, ihre Bedeutung für Philosophie, Mathematik, Physik und Technik", Stuttgart 1933, gezeigt habe, die Geometrie aufbauen aus solchen „Definitionen" ihrer Grundelemente (Ebene, Gerade, deformationsfreier Körper), welche zugleich als Herstellungsregeln verwendbar sind. Dabei wird der deformationsfreie Körper definiert durch seine Bewegungen. Es stellt sich dann heraus, daß diese Herstellungsregeln (die auch wirklich in den Präzisionsmeßwerkzeugfabriken zur Anwendung kommen) die Geometrie als euklidische bestimmen.

Hält man dieses Resultat mit dem von Helmholtz zusammen, dann möchte es scheinen, daß ein Widerspruch vorliege. Helmholtz will seine Geometrie aufbauen auf der Bestimmung, daß feste Körper sich „so frei bewegen können, wie die Körper im wirklichen Raume sich bewegen" (Zitat in der zweiten Anmerkung). Er trägt diejenigen Eigenschaften zusammen, die ihm das zu leisten scheinen, und kommt dabei nicht (wie er wohl gedacht hatte) zur gewöhnlichen sogenannten euklidischen Geometrie, sondern es bleibt eine den Raum charakterisierende Konstante, das Krümmungsmaß, noch unbestimmt. Wenn ich nun in meinen „Grundlagen der Geometrie" durch *dieselben* Annahmen nur das Krümmungsmaß Null erhielte, so läge ein Widerspruch zu Helmholtz vor. Es ist daher zum Verständnis wichtig, festzustellen, worin der Unterschied besteht. Dieser besteht darin, daß ich dort die Gleichheit von Strecken definiere, und zwar bei Translation durch den Abstand zweier Parallelen, bei Rotation durch

Ununterscheidbarkeit. Durch die erstere Bestimmung ist die resultierende Geometrie als euklidisch bestimmt, da die Äquidistante einer Geraden wieder eine Gerade ist. Helmholtz dagegen definiert die Gleichheit von Längen überhaupt nicht so, daß sie in seine Formeln einginge, d. h. er setzt einfach die Translation voraus, ohne über die Natur der Äquidistanten etwas anzunehmen. Es ist aber klar, daß durch meine genannte Bestimmung über die Äquidistante der Geraden gerade die oben behandelte *Möglichkeit der isometrischen Translation* garantiert wird. Damit ist klar, daß bei meinem Aufbau der Geometrie die Bedingung der isometrischen Translation schon in den Fundamenten (den „Axiomen", siehe darüber l. c.) vorliegt, und daß es daher kommt, daß ich die euklidische Geometrie erhalte. Ein Widerspruch zu Helmholtz besteht also nicht.

8. Als Resultat können wir also festhalten: Die Meinung, daß Helmholtz bewiesen habe, daß „gerade die anschaulichsten und am besten erprobten Eigenschaften, die wir mit dem Begriff des starren Körpers verbinden, auch in den nichteuklidischen Geometrien erhalten bleiben", besitzt ihren logischen Angelpunkt in den Begriffen „anschaulich und am besten erprobt". Diese Begriffe sind hier völlig vage, und es wäre ganz unmöglich und unmathematisch, eine so weittragende Aussage, wie die über die „sogenannte Natur des Raumes" darauf zu gründen. Die Eigenschaft der isometrischen Translation ist mindestens ebenso anschaulich und „erprobt". Jedenfalls also ist es nicht möglich, aus der Helmholtzschen Untersuchung entscheidende Schlüsse über diese wichtige Frage zu ziehen, vielmehr kann man unter den gleichen Gesichtspunkten auch zur euklidischen Geometrie kommen. Daneben aber konnte ich zeigen, daß die bei der Herstellung aller Meßapparate verwendeten geometrischen Verfahren gerade diejenigen sind, die zur euklidischen Geometrie führen[1]).

Man glaubte das Helmholtzsche Resultat auch so aussprechen zu dürfen, daß eine „Begründung der euklidischen Geometrie aus der Invarianz starrer Körper gegen Verschiebung und Drehung" allein nicht möglich sei (exakter formuliert: daß die Forderung der freien Verschiebung und Drehung den euklidischen deformationsfreien Körper noch nicht definiere, wenn man diese Begriffe in der von Helmholtz angewendeten Weise infinitesimalgeometrisch einführt). Dieses Resultat Helmholtz' widerspricht meinem Resultat in keiner Weise, da bei mir noch die Definition gleicher Strecken hinzukommt, die Helmholtz nicht hat, welche mit der Forderung

[1]) Damit erledigt sich auch der Einwand, den mir Herr Reidemeister (Naturwissensch. 1933, Nr. 49) macht, aus dem auch die oben in Anführung gesetzten Worte stammen.

der isometrischen Translation identisch ist, und welche die eindeutige Definition der euklidischen Geometrie bewirkt.

Geschichtliche Bemerkung. Die vorstehend behandelte Problematik ist für Helmholtz selbst und durch die Wirkung seiner Autorität weiterhin für das philosophische Denken in den Naturwissenschaften für die ganze folgende Zeit von entscheidender Bedeutung gewesen. Helmholtz' Vater war ein persönlicher Freund des jüngeren Fichte, und so wuchs er in dem Milieu der idealistischen Philosophie auf. Leo Koenigsberger veröffentlicht in seiner Helmholtz-Biographie (II, 1903, S. 126 ff.) ein frühes Stück (noch einige Jahre vor 1847), worin Helmholtz im Sinne von Kants metaphysischen Anfangsgründen der Naturwissenschaft, wenn auch mit stärkerer mathematischer Strenge, ganz im Sinne Kants „die allgemeinen Begriffe, nur hergeleitet aus der Möglichkeit" der Naturerkenntnis abzuleiten sucht. In einem Briefe an den Vater (4. III. 1857, Koenigsberger I, S. 291 f.) gibt er u. a. als Programm bevorstehender Arbeit an: „die Ableitung der geometrischen und mechanischen Grundsätze" als „auf dem Felde der apriorischen Begriffe" liegend.

Wenn Helmholtz später mit größter Emphase den empirischen Ursprung der geometrischen Axiome vertritt (besonders in seiner „Antwort gegen Herrn Professor Lund" 1878, Wiss. Abh. II, S. 646, wo er betont, daß der „Raum als Form der Anschauung im Sinne Kants" nicht die Axiome einzuschließen braucht, und wie er weiterhin zu beweisen unternimmt, auch nicht einschließt), dann liegt hier ein solcher Umschwung der Meinung vor, daß dazwischen ein dafür entscheidendes Ereignis eingetreten sein muß. Dies ist denn auch der Fall. In seiner ersten Veröffentlichung „Über die thatsächlichen Grundlagen der Geometrie" (Wiss. Abh. II, S. 610) gibt er das Resultat, daß, wenn der Raum als unendlich betrachtet werde, die „freie Beweglichkeit" der Körper die euklidische Geometrie liefere. In Zusammenhalt mit seiner früheren Einstellung kann man mit größter Wahrscheinlichkeit annehmen, daß er im Verfolge seiner früheren Pläne gehofft hatte, auf seine Weise im Kantschen Sinne die apriorischen Grundlagen der Geometrie zu gewinnen, indem die freie Beweglichkeit der starren Körper ja das ist, was diese Geometrie als solche erst möglich macht, was er dauernd betont (die Äußerungen l. c., II, S. 616, 617, lassen das Gesagte durchblicken).

Wahrscheinlich war es für ihn ein Erlebnis größter geistiger Erschütterung, als er durch einen Brief von Beltrami (24. IV. 1869, Koenigsberger, II, S. 153) erfährt, daß in seinen Formeln die Lobatschefskysche Geometrie nicht ausgeschlossen war. Damit mußte ihm sein genialer Versuch, die

Prinzipien der Geometrie aus den Bedingungen ihrer Möglichkeit a priori zu deduzieren, als gescheitert, damit aber auch die Kantsche Art der Gewinnung der Prinzipien der reinen Naturwissenschaft überhaupt als widerlegt erscheinen. Von da ab wird der bisherige Kantianer Helmholtz zum überzeugten Empiristen, der sich in der Betonung des empiristischen Prinzips nicht genug tun kann. Die Geltung des empiristischen Prinzips schien ihm durch diesen Vorfall mathematisch absolut bewiesen.

Unsere obige Analyse dürfte gezeigt haben, daß sich in den Helmholtzschen Voraussetzungen ein unsicherer Punkt befand: es war der, daß er keine absolute Garantie, kein Kriterium dafür hatte, daß seine Forderungen alles das umfaßten, was nötig ist, um zu bewirken, daß feste Körper sich „so frei bewegen können, wie die Körper im wirklichen Raume sich bewegen". In der Tat können sie in den nichteuklidischen Räumen nicht längs sämtlicher Scharen der Parameterlinien isometrisch verschoben werden, und das stellt ohne Zweifel eine bedeutende und für das gewöhnliche Raumempfinden sicher unnatürliche Beschränkung der freien Beweglichkeit dar. Damit aber entfällt natürlich auch der von Helmholtz aus seinen Überlegungen geschöpfte (und von der Naturwissenschaft dann allgemein akzeptierte) vermeintlich mathematische Beweis für die Notwendigkeit einer empiristischen Begründung und gegen die Möglichkeit einer „apriorischen" Begründung (im Sinne des ersten Helmholtzschen Versuches) der Geometrie.

Zur Theorie der Zustandsgleichung. I.

Von **G. Schweikert** in Berlin-Charlottenburg.

(Eingegangen am 29. Juni 1934.)

Die Zustandsgleichung wird unter Berücksichtigung des Molekularvolumens und der Stoßdauer der Moleküle, aber ohne Annahme eines „inneren Druckes" abgeleitet. Es ergibt sich eine der Form nach mit der van der Waalsschen Gleichung übereinstimmende Gleichung, in der jedoch der „innere Druck" durch einen komplizierteren, von der Temperatur abhängigen Ausdruck ersetzt ist. Auf Grund des Maxwellschen Verteilungsgesetzes werden die Beziehungen zwischen den verschiedenen mittleren Geschwindigkeitsgrößen der Moleküle abgeleitet. Im Anschluß daran wird eine grundlegend neue Theorie der spezifischen Wärmen entwickelt, die den wirklichen Verhältnissen besser gerecht wird als die bisher gültige, aber ihrem Wesen nach durchaus unbefriedigende Theorie.

In einer früheren Abhandlung: „Innere Ballistik", Leipzig 1923, habe ich die Zustandsgleichung der Gase unter Berücksichtigung des Molekularvolumens und der Stoßdauer der Moleküle, aber ohne Rücksichtnahme auf eine hypothetische Anziehungskraft zwischen den Molekülen, den sogenannten „inneren Druck", abgeleitet und gezeigt, daß man auf diesem Wege die allgemeine Form der van der Waalsschen Zustandsgleichung erhält. Im folgenden soll die früher gegebene Entwicklung noch eingehender begründet und ihre Ergebnisse sollen ausführlicher diskutiert werden.

Vor Einführung der mechanischen Wärmetheorie erklärte man die Spannkraft der Gase durch eine hypothetische Abstoßungskraft zwischen den Molekülen, die neben einer Anziehungskraft bestehen sollte. Je nach dem Überwiegen der einen Kraft über die andere sollte der Stoff seine verschiedenen Aggregatzustände annehmen. Durch Einführung der kinetischen Vorstellungen in die Gastheorie wurde die Annahme einer Abstoßungskraft überflüssig und ihre Wirkung als Spannkraft wurde durch eine allgemeine kinetische Theorie der Gase ersetzt. Hingegen sah man sich genötigt, die hypothetische Anziehungskraft zwischen den einzelnen Molekülen auch weiterhin beizubehalten vor allem, um den flüssigen und festen Aggregatzustand erklären zu können, ferner nach der van der Waalsschen Theorie aber auch zur Erklärung der Abweichung der Gase von der idealen Zustandsgleichung der rein kinetischen Theorie. Die Wirkung dieser Anziehungskraft, des sogenannten „inneren Drucks", besteht nun darin, daß außer der kinetischen Bewegungsenergie der Moleküle noch eine gewisse potentielle Energie zwischen den Molekülen vorhanden ist, die von dem

mittleren Abstand der Moleküle voneinander abhängt. Bei Kompression wird diese potentielle Energie vergrößert, bei Dilatation dagegen verkleinert. In einem Falle muß man gegen die Anziehungskraft Arbeit leisten, im anderen Falle leistet diese Kraft selbst Arbeit, wobei jedesmal eine entsprechende Umwandlung zwischen potentieller Energie und kinetischer Energie erfolgt.

Genau dasselbe leistet nun aber auch die sicher vorhandene Stoßdauer der Moleküle, d. h. die Verweilzeit der Moleküle im Ruhezustand während des Stoßes zwischen den einzelnen Molekülen. Dadurch, daß die Moleküle eine gewisse, wenn auch äußerst kurze Zeit, im Zustand des Stoßes verharren, ist in jedem Zeitelement ein bestimmter Bruchteil der kinetischen Energie der Moleküle als potentielle Energie vorhanden. Die Größe dieses Bruchteiles muß von der mittleren Stoßzahl und damit von dem Volumen und der Geschwindigkeit der Moleküle abhängen. Daher führt die Berücksichtigung dieser Stoßdauer bei der Ableitung der Zustandsgleichung gleichfalls zu einer Gleichung, die ihrer Form nach mit der bekannten van der Waalsschen Gleichung übereinstimmt. Es erübrigt sich also, zur Erklärung der Abweichung der Gase von dem idealen Gasgesetz irgendeine hypothetische Anziehungskraft zwischen den Molekülen anzunehmen. Der fundamentale Unterschied zwischen den drei Aggregatzuständen des gasförmigen, flüssigen und festen Zustandes erklärt sich vielmehr jetzt einfach so, daß der Bruchteil der kinetischen Energie der Molekularbewegung, der durch die Dauer der Molekularstöße jeweils als potentielle Energie vorhanden ist, im gasförmigen Zustande sehr klein, im flüssigen Zustande von der Größenordnung der Einheit und im festen Zustande sehr groß ist. Im gasförmigen Zustande sind also stets fast alle Moleküle im Zustand der Bewegung, im festen Zustand hingegen sind sie fast alle im Zustand des Stoßes, während im flüssigen Zustande die Zahl der sich bewegenden und der sich stoßenden Moleküle von gleicher Größenordnung ist.

Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Vorstellungen für die Theorie der Zustandsgleichung besteht jedoch darin, daß das Korrekturglied der Zustandsgleichung gegenüber der einfachen Gleichung der idealen kinetischen Theorie bei Annahme einer hypothetischen Anziehungskraft zwischen den Molekülen entsprechend der van der Waalsschen Theorie zunächst nur vom Volumen, bei Berücksichtigung der Stoßdauer der Moleküle hingegen außer von dem Volumen auch von der Temperatur des Stoffes abhängig wird. Hierdurch wird ein Kriterium für die Richtigkeit der gemachten Annahmen gefunden. Da die Abweichungen der Stoffe von den

idealen Gasgesetzen um so deutlicher und stärker in die Erscheinung treten, je höher die Drucke sind, so muß ein besonders geeignetes Gebiet für die Prüfung der Zustandsgleichung dasjenige der Explosionsvorgänge sein, die den Gegenstand der inneren Ballistik bilden. Nach den bisher von mir hier durchgeführten Untersuchungen scheinen die Gesetzmäßigkeiten der Pulverumsetzungen deutlich und einwandfrei für die von mir abgeleitete neue Form der Zustandsgleichung zu sprechen, die der Verweilzeit der Moleküle im Zustand des Stoßes Rechnung trägt.

§ 1. Ableitung der Zustandsgleichung aus der kinetischen Theorie der Gase. Die folgende Ableitung der Zustandsgleichung unter Berücksichtigung der Stoßdauer τ_0 der Moleküle folgt ganz wesentlich der früher von mir gegebenen Ableitung in meiner Abhandlung: „Innere Ballistik", S. 3 bis 9.

In einem Volumen V möge sich eine Anzahl N Moleküle von der Masse m in gleichmäßig ungeordnetem Bewegungszustand befinden. Die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle sei u, und ihre mittlere Komponente in gegebener Richtung sei a. Wir nehmen nun an, daß für die Zusammenstöße der Moleküle die Gesetze des elastischen Stoßes gelten. Wenn zwei Massen m und M mit den Geschwindigkeiten u_0 und v_0 zentral zusammenstoßen, so sind ihre Geschwindigkeiten nach dem Stoße bekanntlich:

$$\left.\begin{aligned} u_1 &= \frac{(m - M)\,u_0 + 2M \cdot v_0}{m + M}, \\ v_1 &= \frac{(M - m)\,v_0 + 2m \cdot u_0}{m + M}. \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Die Grundgleichungen wenden wir auf die Zusammenstöße der Moleküle von der Masse m und der mittleren Geschwindigkeit u_0 mit dem Körper von der Masse M und der Geschwindigkeit v_0 an. Da die Stöße im allgemeinen nicht orthogonal erfolgen, so ist statt der Geschwindigkeit u_0 die mittlere Geschwindigkeitskomponente a_0 senkrecht zur gestoßenen Fläche o des Körpers in die Gleichungen einzuführen. Nach dem Stoß eines einzelnen Moleküls würde die Masse M gemäß Gleichung (1) die Geschwindigkeit erlangen:

$$v_1 = \frac{M - m}{M + m} \cdot v_0 + \frac{2m}{M + m} \cdot a_0. \tag{2}$$

Die Kraft, welche von dem Molekül m auf die Masse M ausgeübt wird, sei K. Bis zum Stoß des nächsten Moleküls möge im Mittel das Zeitelement: $\tau = \mathrm{d}t$ vergehen. Im Zeitelement $\mathrm{d}t$ erlangt die Masse M den Geschwindig-

keitszuwachs: $\mathrm{d}v = v_1 - v_0$. Die hierbei auf die Masse M ausgeübte Kraft K ist somit:

$$K = M \cdot \frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} = M \cdot \frac{v_1 - v_0}{\tau}. \tag{3}$$

Aus Gleichung (2) ergibt sich:

$$v_1 - v_0 = \frac{2m}{M+m} \cdot a_0 - \frac{2m}{M+m} \cdot v_0. \tag{4}$$

Der Druck p auf die Fläche o der Masse M wird somit:

$$p = \frac{K}{o} = M \cdot \frac{2m}{M+m} \cdot \frac{a_0 - v_0}{o \cdot \tau} = \frac{2m}{o} \cdot \frac{a_0 - v_0}{\tau}, \tag{5}$$

da die Masse m eines Moleküls neben der Masse M des Körpers zu vernachlässigen ist. Befindet sich die Masse M in Ruhe ($v_0 = 0$), so ergibt sich allgemein der Druck auf eine ruhende Fläche o in der einfachen Form:

$$p = 2 \cdot \frac{m}{o} \cdot \frac{a_0}{\tau}. \tag{6}$$

Nun bleibt die wichtige Aufgabe, die Größe τ der mittleren Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stößen der Moleküle gegen die Fläche o als Funktion des Volumens V, der Anzahl N, des Radius ϱ, der mittleren Stoßdauer τ_0 und der mittleren Geschwindigkeitskomponente a zu berechnen. Zu diesem Zweck stellen wir folgende einfache und strenge Überlegung an. Das Elementarvolumen, auf das im Mittel ein Molekül kommt, sei l^3, wo also l die Kante des Elementarwürfels ist. In einer Schicht von der Dicke l über der Fläche o mögen sich im Mittel n Moleküle befinden. Die Hälfte dieser Moleküle hat in einem gegebenen Moment eine Geschwindigkeitskomponente in Richtung auf die Fläche o, die andere Hälfte hingegen eine solche in entgegengesetzter Richtung, da alle Bewegungsrichtungen gleich oft vorkommen sollen. Die Zeit τ', in welcher im Mittel die Anzahl $n/2$ Moleküle gegen die Fläche o stößt, kann man in folgender einfacher Weise ganz allgemein und streng ermitteln: Durchläuft ein Molekül mit der mittleren Geschwindigkeit u eine gewisse Strecke s, so erfährt es auf diesem Wege im Mittel so viele Zusammenstöße i mit anderen Molekülen, wie die mittlere Weglänge L in der Länge der Strecke $s - i \cdot \varepsilon\varrho$ enthalten ist, wobei ε ein Faktor ist, der nach der Theorie von van der Waals gleich 1 ist, wenn alle Stoßarten vom zentralen bis bloß gleitenden Stoß gleich oft vorkommen. Dieses ist aber offenbar nur bei genügend großem mittleren Abstand der Moleküle der Fall. Wird dieser Abstand gleich oder kleiner als der Durchmesser 2ϱ der Moleküle, so werden mehr und mehr die zen-

tralen Stöße überwiegen. Im Grenzfall der vollkommenen Raumerfüllung wird man nahezu $\varepsilon = 2$, d. h. alle Stöße zentral, setzen können. Aus der Beziehung: $i = \frac{s - i \cdot \varepsilon \varrho}{L}$ folgt nun:

$$i = \frac{s}{L + \varepsilon \varrho}, \quad 1 \leqq \varepsilon < 2. \tag{7}$$

Das Molekül durchläuft daher mit der Geschwindigkeit u in einer gewissen Zeit nicht die ganze Strecke s, sondern nur die Strecke:

$$s - i \cdot \varepsilon \varrho = s - \frac{s}{L + \varepsilon \varrho} \cdot \varepsilon \varrho = s\left(1 - \frac{\varepsilon \varrho}{L + \varepsilon \varrho}\right). \tag{8}$$

Bei jedem der i Zusammenstöße geht aber die Zeit τ_0 der mittleren Stoßdauer von der Bewegungszeit des Moleküls verloren, bei i Zusammenstößen beträgt die Zeitdifferenz:

$$i \cdot \tau_0 = \frac{s}{L + \varepsilon \varrho} \cdot \tau_0. \tag{9}$$

Von den n Molekülen in der Schicht von der Dicke l an der Fläche o hat jedes Molekül mit der mittleren Geschwindigkeitskomponente a in der mittleren Zeit τ' die mittlere Strecke l zwischen zwei Stößen gegen die Wand zurückzulegen. Der wirklich frei durchlaufene Weg beträgt dabei nicht l, sondern gemäß den Gleichungen (8) nur: $l \cdot \left(1 - \frac{\varepsilon \varrho}{L + \varepsilon \varrho}\right)$. Die zum Durchlaufen dieser Strecke gebrauchte Zeit ist aber nicht τ', sondern nach Gleichung (9) nur: $\tau' - \frac{l}{L + \varepsilon \varrho} \cdot \tau_0$. Somit gewinnen wir leicht folgende Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned} a &= \frac{l \cdot \left(1 - \frac{\varepsilon \varrho}{L + \varepsilon \varrho}\right)}{\tau' - \frac{l}{L + \varepsilon \varrho} \cdot \tau_0}, \\ \tau' &= \frac{l}{a} \cdot \left(1 - \frac{\varepsilon \varrho}{L + \varepsilon \varrho}\right) + \frac{l}{L + \varepsilon \varrho} \tau_0 = \frac{l}{a} \cdot \left(1 + \frac{a \tau_0 - \varepsilon \varrho}{L + \varepsilon \varrho}\right). \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Da in dieser Zeit τ' im Mittel $n/2$ Moleküle gegen die Fläche o stoßen, so liegt zwischen den aufeinander folgenden Stößen zweier Moleküle im Mittel die Zeit:

$$\tau = \frac{2\tau'}{n} = 2 \cdot \frac{l}{n \cdot a} \cdot \left(1 + \frac{a \tau_0 - \varepsilon \varrho}{L + \varepsilon \varrho}\right) = 2k \cdot \frac{l}{n \cdot a}, \tag{11}$$

wo der Klammerausdruck zur Abkürzung mit dem Buchstaben k bezeichnet worden ist. Nun gelten aber definitionsgemäß folgende einfachen Beziehungen für die Kante l des Elementarwürfels:

$$l^3 = \frac{V}{N}, \quad n = \frac{o}{l^2} = o \cdot \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}, \quad \frac{l}{n} = \frac{1}{o} \cdot \frac{V}{N}.$$

Somit wird:

$$\tau = \frac{2k}{o} \cdot \frac{V}{N} \cdot \frac{1}{a}. \tag{12}$$

Diesen Ausdruck für τ führen wir jetzt in die obige allgemeine Gleichung (6) ein und erhalten dadurch den gewünschten Ausdruck für den Druck p auf die Fläche o:

$$\left.\begin{aligned} p &= 2 \cdot \frac{m}{o} \cdot \frac{a}{\tau} = \frac{1}{k} \cdot \frac{N \cdot m}{V} \cdot a^2, \\ k &= 1 + \frac{a\tau_0 - \varepsilon\varrho}{L + \varepsilon\varrho} = \left(1 + \frac{a\tau_0}{L}\right) \cdot \left(1 - \frac{\varepsilon\varrho}{L + \varepsilon\varrho}\right) = \frac{L + a\tau_0}{L + \varepsilon\varrho}. \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Dieses ist ganz allgemein die Zustandsgleichung des Stoffes unter der Berücksichtigung der Stoßdauer τ_0 und des Durchmessers ($\varepsilon\varrho$) der Moleküle. Es läßt sich nun leicht zeigen, daß diese Gleichung *ihrer Form nach* mit der van der Waalsschen Gleichung völlig identisch ist. Wir formen zu diesem Zwecke vollkommen streng Gleichung (13) in folgender Weise um:

$$\left.\begin{aligned} k \cdot p \cdot V &= N \cdot m \cdot a^2 = R \cdot T, \\ p\left(1 + \frac{a\tau_0}{L}\right) \cdot V\left(1 - \frac{\varepsilon\varrho}{L + \varepsilon\varrho}\right) &= R \cdot T, \\ \left(p + \frac{a\tau_0}{L} \cdot p\right) \cdot \left(V - \frac{\varepsilon\varrho}{L + \varepsilon\varrho} \cdot V\right) &= R \cdot T. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

In dieser Gleichung ist noch die mittlere freie Weglänge L der Moleküle als Funktion des Volumens V und des Radius ϱ der Moleküle darzustellen. Nach der Theorie von Clausius ist:

$$L = \frac{l^3}{\frac{4}{3}\pi \cdot (2\varrho)^2}, \quad \frac{\varrho}{L} = \frac{4 \cdot \frac{4}{3}\pi \cdot \varrho^3}{l^3} = 4 \cdot \frac{\alpha}{V}. \tag{15}$$

Nach der Theorie von Maxwell ergibt sich der etwas abweichende Wert:

$$L = \frac{l^3}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot (2\varrho)^2}, \quad \frac{\varrho}{L} = \sqrt{2} \cdot 3 \cdot \frac{\alpha}{V}, \tag{15*}$$

wenn $\alpha = N \cdot \frac{4}{3}\pi\varrho^3$ das Eigenvolumen der Moleküle ist. Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Gleichungen ist aber, daß $L \gg \varrho$; $\varepsilon = 1$, d. h. die Dichte des Gases genügend klein ist. Anderenfalls treten an die Stelle der

vorstehenden Ausdrücke kompliziertere Gleichungen. Weiter unten wird eine neue Theorie des Faktors ε und der mittleren freien Weglänge L der Moleküle entwickelt werden.

Setzt man Gleichung (15) in Gleichung (14) ein, so ergibt sich für nicht zu hohe Dichten die Gleichung:

$$\left(p + \frac{a \cdot \tau_0}{\varrho} \cdot p \cdot \frac{4\alpha}{V}\right) \cdot (V - 4\alpha) = R \cdot T. \tag{16}$$

Da unter der geltenden Voraussetzung nicht zu hoher Dichte in erster Näherung pV konstant ist, setzen wir:

$$\frac{a \cdot \tau_0}{\varrho} \cdot 4\alpha \cdot p \cdot V = \mathfrak{a}(T), \quad 4\alpha \text{ bzw. } \sqrt{2} \cdot 3\alpha = \mathfrak{b}$$

und erhalten jetzt die genaue Form der van der Waalsschen Zustandsgleichung:

$$\left(p + \frac{\mathfrak{a}(T)}{V^2}\right) \cdot (V - \mathfrak{b}) = R \cdot T. \tag{17}$$

Im Gegensatz zu der Bedeutung von $\mathfrak{a}$ in der van der Waalsschen Gleichung ist also jetzt der Wert von $\mathfrak{a}$ von der Molekulargeschwindigkeit a und somit von der Temperatur abhängig. Unter der Voraussetzung, daß der Wert der Stoßdauer τ_0 von der Temperatur unabhängig ist[1]), wird der Wert von $\mathfrak{a}(T)$ näherungsweise proportional der $^3/_2$ten Potenz ($T^{3/2}$) der absoluten Temperatur. Außerdem gelten die besonderen Annahmen: $b = 4\alpha$, d. h. = vierfaches Molekularvolumen, und $\mathfrak{a}$ unabhängig vom Volumen V nur für nicht zu hohe Dichten. Ganz allgemein für beliebige Temperaturen und Dichten hingegen gilt die Zustandsgleichung in der Form (13):

$$\boxed{p = \frac{L + \varepsilon\varrho}{L + a\tau_0} \cdot \frac{N \cdot m}{V} \cdot a^2.} \tag{18}$$

Von besonderem Interesse ist es noch, den Grenzwert p_m des Druckes für vollkommene Raumerfüllung ($L = 0$) aus dieser Gleichung abzuleiten:

$$p_m = \frac{\varepsilon \cdot \varrho}{\tau_0} \cdot \delta \cdot a, \tag{19}$$

$\delta = \dfrac{Nm}{V}$ = Massendichte des Stoffes. Man erkennt, daß dieser Grenzwert des Druckes nicht mehr proportional zum Quadrat der Molekulargeschwindigkeit und zu der kinetischen Energie der Moleküle ist, sondern direkt proportional der Molekulargeschwindigkeit selbst.

[1]) Was in Wirklichkeit nicht streng zutrifft.

§ 2. Berechnung der mittleren Geschwindigkeitsgrößen der Moleküle aus dem Maxwellschen Verteilungsgesetz. Wie aus der vorstehenden Ableitung der Zustandsgleichung klar und eindeutig hervorgeht, ist die quadratische Größe a^2 auf der rechten Seite der Gleichung das Quadrat der mittleren Geschwindigkeitskomponente a der Moleküle in einer gegebenen festen Richtung, nicht aber, wie bisher allgemein in der Literatur behauptet wird, ein Drittel des mittleren Geschwindigkeitsquadrats ($\overline{c^2}$) der Moleküle; denn der Druck des Gases auf eine Fläche ist proportional der Summe der Impulsmomente der Moleküle senkrecht zu dieser Fläche in der Zeiteinheit, d. h. der Druck ist proportional der Größe:

$$\sum_n m \cdot a_n = m \cdot \sum a_n = m \cdot N \cdot \bar{a},$$

wenn $a_1, a_2, \cdots a_n$ die Komponenten der einzelnen Moleküle senkrecht zur gestoßenen Fläche und N die Anzahl der stoßenden Moleküle in der Zeiteinheit sind. Diese Stoßzahl N ist aber ihrerseits wiederum proportional der mittleren Geschwindigkeitskomponente $\bar{a}$ der Moleküle senkrecht zur Fläche. Daher wird der Gasdruck p auf diese Fläche proportional dem Quadrat der mittleren Geschwindigkeitskomponente ($\overline{a^2}$) der Moleküle senkrecht zu dieser Fläche. Setzen wir nun ein bestimmtes Gesetz über die Verteilung der Geschwindigkeiten auf die einzelnen Moleküle voraus, so können wir die Proportionalitätsfaktoren zwischen den einzelnen Geschwindigkeitsgrößen: mittlere Geschwindigkeit $\bar{c}$, mittlere Geschwindigkeitskomponente $\bar{a}$, mittleres Geschwindigkeitsquadrat $\overline{c^2}$ und mittleres Komponentenquadrat $\overline{a^2}$ ausrechnen. Als solches Geschwindigkeitsverteilungsgesetz legen wir in gebräuchlicher Weise das von Maxwell aufgestellte Gesetz unseren folgenden Berechnungen zugrunde. Nach Maxwell ist die Anzahl der Moleküle, die eine mittlere Geschwindigkeitskomponente von der Größe x in der Richtung der x-Achse hat, durch die Funktion:

$$f(x)\,\mathrm{d}x = C \cdot e^{-\frac{x^2}{\alpha^2}}\,\mathrm{d}x \qquad (1)$$

gegeben, worin C und α zunächst unbekannte Proportionalitätsfaktoren sind. Weiterhin wird nach Maxwell die Anzahl der Moleküle, die eine bestimmte Geschwindigkeit c mit den drei orthogonalen Komponenten x, y, z hat, gegeben durch das Produkt:

$$f(x)\cdot f(y)\cdot f(z)\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z = C^3 \cdot e^{-\frac{x^2+y^2+z^2}{\alpha^2}}\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z. \qquad (2)$$

Mit Hilfe dieser beiden Gleichungen lassen sich nun alle Proportionalitätsfaktoren, die zwischen den verschiedenen mittleren Geschwindigkeits-

größen bestehen, berechnen. Für die mittlere Geschwindigkeitskomponente $\bar{a}$ ergibt sich zunächst ohne weiteres der Ausdruck:

$$\bar{a} = \frac{C \cdot \int_0^\infty x \cdot e^{-\frac{x^2}{a^2}} \, dx}{C \cdot \int_0^\infty e^{-\frac{x^2}{a^2}} \, dx}. \tag{3}$$

Zur Auswertung dieser wie auch der folgenden Integrale gebrauchen wir zwei nach der Methode der „Auswertung eines Integrals durch Differentiation nach einem Parameter" gewonnene Formeln:

$$\int_0^\infty x^{2n} \cdot e^{-x^2} \, dx = \frac{(2n-1)!}{2^{n+1}} \sqrt{\pi}, \quad \int_0^\infty x^{2n+1} \cdot e^{-x^2} \, dx = \frac{n!}{2}, \tag{4}$$

wobei im ersten Integral für $n = 0$; $(2n-1)! = 1$ und im zweiten Integral für $n = 0$; $n! = 1$ zu nehmen ist. Hieraus ergibt sich für unsere mittlere Geschwindigkeitskomponente sofort der Ausdruck:

$$\bar{a} = \frac{\alpha^2 \cdot \int_0^\infty \frac{x}{\alpha} \cdot e^{-\frac{x^2}{a^2}} \, d\left(\frac{x}{\alpha}\right)}{\alpha \cdot \int_0^\infty e^{-\frac{x^2}{a^2}} \, d\left(\frac{x}{\alpha}\right)} = \alpha \cdot \frac{\frac{1}{2}}{\frac{1}{2}\sqrt{\pi}} = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}. \tag{5}$$

In entsprechender Weise erhält man für das mittlere Komponentenquadrat die Gleichung:

$$\overline{a^2} = \frac{C \cdot \int_0^\infty x^2 \cdot e^{-\frac{x^2}{a^2}} \, dx}{C \cdot \int_0^\infty e^{-\frac{x^2}{a^2}} \, dx} = \frac{\alpha^3 \cdot \frac{1}{4}\sqrt{\pi}}{\alpha \cdot \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\pi}} = \frac{1}{2}\alpha^2. \tag{6}$$

Die mittleren Geschwindigkeitsgrößen selbst aber ergeben sich aus der obigen Gleichung (2). Durch Einführung von Polarkoordinaten r, φ, ϑ und Integration über alle Winkelelemente $d\varphi$, $d\vartheta$ ergibt sich für die Anzahl der Moleküle, die eine Geschwindigkeit von der Größe r haben, der Ausdruck:

$$4\pi C^3 \cdot r^2 \cdot e^{-\frac{r^2}{a^2}} \, dr.$$

Damit berechnet sich jetzt wiederum leicht die mittlere Geschwindigkeit $\bar{c}$ der Moleküle:

$$\bar{c} = \frac{4\pi C^3 \cdot \int_0^\infty r^3 \cdot e^{-\frac{r^2}{a^2}} \mathrm{d}r}{4\pi C^3 \cdot \int_0^\infty r^2 \cdot e^{-\frac{r^2}{a^2}} \mathrm{d}r} = \frac{\alpha^4 \cdot \int_0^\infty \left(\frac{r}{\alpha}\right)^3 \cdot e^{-\left(\frac{r}{a}\right)^2} \mathrm{d}\left(\frac{r}{\alpha}\right)}{\alpha^3 \cdot \int_0^\infty \left(\frac{r}{\alpha}\right)^2 \cdot e^{-\left(\frac{r}{a}\right)^2} \mathrm{d}\left(\frac{r}{\alpha}\right)} = \alpha \cdot \frac{\frac{1}{2}}{\frac{1}{4}\sqrt{\pi}} = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}. \quad (7)$$

Schließlich ergibt sich das mittlere Geschwindigkeitsquadrat $\overline{c^2}$ der Moleküle zu:

$$\overline{c^2} = \frac{\alpha^5 \cdot \int_0^\infty \left(\frac{r}{\alpha}\right)^4 \cdot e^{-\left(\frac{r}{a}\right)^2} \mathrm{d}\left(\frac{r}{\alpha}\right)}{\alpha^3 \cdot \int_0^\infty \left(\frac{r}{\alpha}\right)^2 \cdot e^{-\left(\frac{r}{a}\right)^2} \mathrm{d}\left(\frac{r}{\alpha}\right)} = \alpha^2 \cdot \frac{\frac{1 \cdot 3}{8} \cdot \sqrt{\pi}}{\frac{1}{4}\sqrt{\pi}} = \frac{3}{2}\alpha^2. \quad (8)$$

Da die Anzahl der Moleküle von der Geschwindigkeit $r = \alpha$ ein Maximum ist, so ist hierin α die am häufigsten vorkommende Geschwindigkeit. Wir haben also nach dem Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetz folgende Beziehungen zwischen den einzelnen mittleren Geschwindigkeitsgrößen:

$$\left.\begin{aligned} \bar{a} &= \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}, & \bar{c} &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \alpha = 2\bar{a}, \\ \overline{a^2} &= \frac{1}{2}\alpha^2 = \frac{\pi}{2} \cdot \bar{a}^2, & \overline{c^2} &= \frac{3}{2}\alpha^2 = \frac{3\pi}{2}\bar{a}^2 = 3\bar{a}^2. \end{aligned}\right\} \quad (9)$$

Es ist hiernach insbesondere die mittlere Geschwindigkeitskomponente $\bar{a}$ der Moleküle = der Hälfte $c/2$ der mittleren Geschwindigkeit der Moleküle. Das mittlere Geschwindigkeitsquadrat $\overline{c^2}$ aber ergibt sich als das Dreifache des mittleren Komponentenquadrates $\overline{a^2}$ der Moleküle, wie es auch der Voraussetzung einer gleichmäßig ungeordneten Bewegung der Moleküle entspricht; denn unter dieser Voraussetzung müssen für jede der drei orthogonalen Komponenten x, y, z der Geschwindigkeit c eines Moleküls die gleichen Werte gleich oft vorkommen. Da aber $c^2 = x^2 + y^2 + z^2$ ist, so muß hiernach

$$\sum_n c_n^2 = \sum x_n^2 + \sum y_n^2 + \sum z_n^2 = 3 \cdot \sum x_n^2 = 3 \cdot \sum y_n^2 = 3 \cdot \sum z_n^2 \quad (10)$$

und mithin auch $\overline{c^2} = 3\,\overline{a^2}$ sein.

Für das Quadrat der mittleren Geschwindigkeitskomponente $\bar{a}$ der Moleküle ergibt sich aber aus den Gleichungen (9) das $^2/_{3\pi}$fache des mittleren Geschwindigkeitsquadrates $\overline{c^2}$. Somit hat die Zustandsgleichung mit dieser letzteren mittleren Geschwindigkeitsgröße die Form:

$$\boxed{p \cdot v = \frac{2}{3\pi \cdot k} \cdot N \cdot m \cdot \overline{c^2}}, \tag{11}$$

die an die Stelle der bisher gebräuchlichen Form: $p \cdot v = \frac{1}{3} N \cdot m \cdot \overline{c^2}$ tritt.

Die kinetische Gesamtenergie E der Moleküle ist:

$$E = \tfrac{1}{2} \cdot \sum_n m \cdot c_n^2 = \tfrac{1}{2} m \cdot \sum c_n^2 = \tfrac{1}{2} \cdot m \cdot N \cdot \overline{c^2}. \tag{12}$$

Daher ergibt sich zwischen der gesamten Bewegungsenergie E der Moleküle und dem Produkt pv gemäß der Zustandsgleichung allgemein die Beziehung:

$$\boxed{E = \frac{3\pi}{4} \cdot k \cdot p \cdot v}, \quad k = 1 + \frac{a \cdot \tau_0 - \varepsilon \varrho}{L + \varepsilon \varrho} \tag{13}$$

an Stelle der bisher als gültig angenommenen Gleichung:

$$E = \tfrac{3}{2} p \cdot v.$$

Wir bestimmen nunmehr den Anteil der Gesamtenergie, der infolge der Stöße als potentielle Energie vorhanden ist. Die mittlere Zeit τ_1 zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zusammenstößen eines Moleküls ist gemäß obiger Ableitungen offenbar:

$$\tau_1 = \frac{L}{c} + \tau_0 = \frac{L + c \cdot \tau_0}{c}, \tag{14}$$

wo c die mittlere Molekulargeschwindigkeit ist. Die Zahl der Zusammenstöße, die ein Molekül im Mittel in der Zeiteinheit erleidet, ist daher $1/\tau_1$; die N im Volumen V vorhandenen Moleküle erfahren somit in der Zeiteinheit $N \cdot \frac{1}{\tau_1}$ Zusammenstöße. Während der Zeitdauer τ_0 jedes einzelnen Stoßes erfahren daher $N \cdot \frac{\tau_0}{\tau_1}$ Moleküle Zusammenstöße und $N - N \cdot \frac{\tau_0}{\tau_1}$ Moleküle sind zu gleicher Zeit im Zustand der Bewegung. Die gesamte Energie E sämtlicher N Moleküle hat den Wert:

$$E = \tfrac{1}{2} \cdot N \cdot m \cdot \overline{c^2},$$

von dieser Energie ist während des Zeitelementes τ_0 der Bruchteil $\frac{\tau_0}{\tau_1} \cdot E$ als potentielle Energie E_P und der Bruchteil $\left(1 - \frac{\tau_0}{\tau_1}\right) \cdot E$ als kinetische Energie E_K vorhanden:

$$E_P = \frac{\tau_0}{2\,\tau_1} \cdot N \cdot m \cdot \overline{c^2}, \quad E_K = \frac{1}{2} \cdot \left(1 - \frac{\tau_0}{\tau_1}\right) \cdot N \cdot m \cdot \overline{c^2}. \tag{15}$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung (14) ergeben sich folgende Gleichungen für die gleichzeitig im Mittel vorhandene potentielle und kinetische Energie der Moleküle:

$$E_P = \frac{1}{1 + \frac{L}{c \cdot \tau_0}} \cdot \frac{N \cdot m}{2} \overline{c^2}, \quad E_K = \frac{1}{1 + \frac{c \cdot \tau_0}{L}} \cdot \frac{N \cdot m}{2} \cdot \overline{c^2}. \tag{16}$$

Setzen wir:

$$1 + \frac{a\,\tau_0}{L} = k_1 = \frac{k}{k_2}, \quad k_2 = 1 - \frac{\varepsilon\,\varrho}{L + \varepsilon\,\varrho} \tag{17}$$

und nach Gleichung (9) $c/a = 2$, so wird:

$$\frac{c \cdot \tau_0}{L} = \frac{c}{a} \cdot \frac{a \cdot \tau_0}{L} = 2\,(k_1 - 1), \quad 1 + \frac{c \cdot \tau_0}{L} = 2\,k_1 - 1.$$

Die Ausdrücke für die beiden Arten der gleichzeitig vorhandenen Energieformen der N Moleküle im Volumen V können wir jetzt in folgender Weise schreiben:

$$E_P = \frac{2\,k_1 - 2}{2\,k_1 - 1} E, \quad E_K = \frac{1}{2\,k_1 - 1} \cdot E. \tag{18}$$

Der Unterschied der drei Aggregatzustände besteht nun darin, daß:

1. für den (idealen) *gasförmigen* Zustand die mittlere freie Weglänge der Moleküle groß gegenüber dem Werte des Produktes aus mittlerer Molekulargeschwindigkeitskomponente a und Stoßdauer τ_0 ist:

$$L \gg a \cdot \tau_0, \tag{19^1}$$

2. für den *flüssigen* Zustand die mittlere freie Weglänge der Moleküle von der gleichen Größenordnung wie der Wert desselben Produktes ist:

$$L \sim a \cdot \tau_0, \tag{19^2}$$

3. für den *festen* Zustand die mittlere freie Weglänge der Moleküle klein gegen den Wert des gleichen Produktes ist:

$$L \ll a \cdot \tau_0. \tag{19^3}$$

Für den idealen *gasförmigen Zustand* wird daher gemäß Gleichung (17) $k_1 = 1$ und somit:

$$E_P \cong 0, \quad E_K = \frac{N \cdot m}{2} \cdot \overline{c^2} = E. \tag{20^1}$$

Für den *flüssigen Zustand* hingegen wird: $k_1 \left(\geqq \frac{3}{2}\right)$ eine endliche Zahl und daher:

$$E_P \geqq \frac{1}{2} \frac{N \cdot m}{2} \cdot \overline{c^2} = \frac{1}{2} E, \quad E_K \leqq \frac{1}{2} \frac{N \cdot m}{2} \overline{c^2} = \frac{1}{2} E. \tag{20^2}$$

Für den *festen Zustand* aber ergibt sich: $k_1 \left(\cong \infty\right)$ eine sehr große Zahl und somit:

$$E_P \cong \frac{N \cdot m}{2} \cdot \overline{c^2} = E, \quad E_K \cong 0. \tag{20^3}$$

Diese Beziehungen sagen also, daß für den idealen Gaszustand keine potentielle, sondern nur kinetische Energie der Moleküle vorhanden ist, für den flüssigen Zustand beide Energiearten von gleicher Größenordnung sind, und für den festen Zustand der Wert der kinetischen Energie sehr klein gegenüber dem Wert der potentiellen Energie der Moleküle in jedem Augenblick ist. Die Temperaturen oder besser die Geschwindigkeiten c der Moleküle, bei welchen der Stoff gasförmig, flüssig oder fest ist, hängt von der Größe der Stoßdauer τ_0, d. h. von den elastischen Eigenschaften der Moleküle und von deren Radius ϱ, d. h. dem Atom- bzw. Molekularvolumen, ab. Ferner folgt aus den obigen Beziehungen sofort, daß der Ausdehnungskoeffizient der Gase ein kleinzahliges Vielfaches (das Zwei- bis Dreifache) des Ausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeiten sein muß, während der Ausdehnungskoeffizient der festen Körper gegenüber demjenigen der Gase verschwindend klein werden muß, wie er denn in Wirklichkeit auch nur noch der 100. bis 1000. Teil davon ist.

Durch vorstehende Überlegungen ist jedoch noch nicht die Existenz der scharfen Umwandlungspunkte zwischen den einzelnen Aggregatzuständen erklärt. Vielmehr scheint es zunächst, als ob ein kontinuierlicher Übergang zwischen den drei Zuständen der Stoffe vorhanden sein müßte, wie diese Übergänge zum Beispiel bei der kritischen Temperatur verlaufen. Ein Fingerzeig dafür, auf welchem Wege die Erklärung der diskontinuierlichen Übergänge der Aggregatzustände zu suchen ist, gibt der Umstand, daß an diesen Umwandlungspunkten sogenannte „latente" Wärmemenge frei wird, d. h. eine Wärmemenge, welche keine Änderung des Temperaturgleichgewichtes zur Folge hat. Es scheint, als ob an den Umwandlungspunkten etwas Ähnliches wie ein exothermer chemischer Prozeß vor sich

geht, der möglicherweise mit einer sprunghaften Änderung der Stoßdauer der Moleküle verbunden ist.

Wir untersuchen nun weiterhin die thermischen Eigenschaften der Stoffe, insbesondere in gasförmigem Zustand. Für den idealen Gaszustand, der dadurch charakterisiert ist, daß $L \gg a \cdot \tau_0$ und $L \gg \varrho$ ist, ergibt das Experiment genaue Proportionalität zwischen dem Druck p und der Temperatur T des Gases. Wir können daher in bekannter Weise setzen:

$$p \cdot v = R \cdot T, \quad v \cdot \Delta p = R \cdot \Delta T, \tag{21}$$

worin R ein empirisch zu bestimmender Proportionalitätsfaktor ist. Nach Gleichung (13) besteht aber jetzt auch Proportionalität zwischen dem Druck p und der kinetischen Energie E_K der Moleküle:

$$p \cdot v = \frac{4}{3\pi} \cdot E = R \cdot T, \quad \Delta E = \frac{3\pi}{4} R \cdot \Delta T. \tag{22}$$

Nach dem ersten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie setzen wir diese Energie äquivalent einer Wärmemenge Q:

$$\Delta E = A \cdot \Delta Q = \frac{3\pi}{4} \cdot R \cdot \Delta T,$$

wo A wiederum ein empirischer Proportionalitätsfaktor ist. Das Verhältnis von Änderung der Wärmemenge ΔQ und entsprechender Temperaturänderung ΔT bezeichnet man bekanntlich als spezifische Wärme $(c_v)_0$ des idealen Gases bei konstantem Volumen. Somit ergibt sich:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{3\pi}{4} \cdot \frac{R}{A} = (c_v)_0. \tag{23}$$

Da R/A bekanntlich für ein Mol eines Stoffes den Wert 1,986 cal Grad^{-1} hat, so ergibt sich aus dieser Gleichung für die Molwärme des idealen Gases bei konstantem Volumen der Wert

$$(c_v)_0 = \frac{3\pi}{4} \cdot 1{,}986 = \underline{4{,}680_7}.$$

In Wirklichkeit zeigen nun alle Gase von diesem einfachen Gesetz mehr oder weniger große Abweichungen. Für die realen Gase haben wir an Stelle der Gleichung (21) die allgemeine Beziehung zu setzen, wie sie sich aus Gleichung (13), § 1 ergibt:

$$v \cdot \Delta p = p \cdot v \cdot \alpha_p \cdot \Delta T = \frac{N \cdot m}{k_2} \cdot \Delta \left(\frac{a^2}{k_1}\right), \tag{24}$$

α_p = thermischer Spannungskoeffizient. Da auch hier wiederum konstantes Volumen vorausgesetzt ist, ist die mittlere freie Weglänge L und

somit der Faktor k_2 konstant. Hingegen ändert sich der Faktor k_1 mit der Temperatur. Setzen wir wiederum

$$\mathrm{d}E = A \cdot \mathrm{d}Q = \frac{3\pi}{4} \cdot v \cdot \mathrm{d}(k \cdot p) = \frac{3\pi}{4} v \cdot (k\,\mathrm{d}p + p\,\mathrm{d}k),$$

so erhalten wir jetzt unter Berücksichtigung von Gleichung (24) die Beziehung:

$$A \cdot \mathrm{d}Q = \frac{3\pi}{4} \cdot k \cdot p \cdot v \cdot \left(\frac{\mathrm{d}p}{p} + \frac{\mathrm{d}k}{k}\right), \tag{25}$$

$$\left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_{v=\text{const}} = c_v = \frac{3\pi}{4A} \cdot p \cdot v \cdot \alpha_p \cdot \left(k + \frac{1}{\alpha_p} \cdot \frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}T}\right)$$

$$= \frac{3\pi}{4A} \cdot k \cdot p \cdot v \cdot \left(\alpha_p + \frac{1}{a + \frac{L}{\tau_0}} \cdot \frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}T}\right)_{v=\text{const}}^{*}. \tag{26}$$

Abgesehen von hohen Dichten und tiefen Temperaturen ist das zweite Glied des Klammerausdruckes im allgemeinen klein und selbst neben dem kleinen Werte α_p für permanente Gase zu vernachlässigen. Daher reduziert sich diese Gleichung auf die einfachere Form:

$$c_v = \frac{3\pi}{4} \cdot \frac{k}{A} \cdot \alpha_p \cdot p \cdot v, \quad \frac{L}{\tau_0} \gg a, \left(\frac{\mathrm{d}a}{a \cdot \mathrm{d}T} = \frac{\sqrt{\alpha_v \cdot T_0}}{2T}\right).$$

In erster Näherung läßt sich darin noch: $pv = RT$ auch für reale Gase bei normalem Druck setzen, so daß sich ergibt:

$$c_v = \frac{3\pi}{4} \cdot k \cdot \frac{R}{A} \cdot \alpha_p \cdot T \sim k \cdot (c_v)_0 \cdot \frac{T}{T_0}. \tag{27}$$

Für Luft von 18° C ist z. B. die spezifische Wärme bei konstantem Volumen

$$(c_v)_{18^0} = \frac{c_p}{\gamma} = \frac{0{,}241}{1{,}40} = 0{,}172^{1}).$$

Gleichung (27) hingegen liefert mit Hilfe des Molekulargewichtes der Luft $M = 28{,}96$ für c_v bei 18° C den Wert

$$(c_v)_{18^0} = \frac{4{,}680}{28{,}96} \cdot \frac{291}{273} = 0{,}172_3, \quad k = 1.$$

---

*) Strenger müßte hier und in den weiteren Gleichungen statt:

$$\frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}T} \text{ stets: } \frac{1}{\tau_0} \cdot \frac{\mathrm{d}(a \cdot \tau_0)}{\mathrm{d}T} \text{ stehen.}$$

[1]) F. Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik. 16. Aufl. 1930. Tabelle 12.

das ist genau der Wert des Experiments. In entsprechender Weise ergeben sich beispielsweise für die drei Gase N_2, O_2, H_2 die Zahlenwerte:

	N_2	O_2	H_2
$(c_v)_{18}$ experimentell	0,178	0,156	2,42
$(c_v)_{18}$ berechnet	0,178	0,156	$2{,}47_4$

Die Abweichung des Wertes für Wasserstoff beruht vermutlich auf einer Ungenauigkeit des experimentellen Wertes, der nach Kohlrausch berechnet ist unter der Annahme des Wertes 1,41 für das Verhältnis der spezifischen Wärmen. Dieser letztere Wert ist aber sicherlich zu groß. Nimmt man statt dessen den Wert 1,38, so ergibt sich für c_v der Wert 2,471 in Übereinstimmung mit der Berechnung.

Nunmehr berechnen wir die spezifische Wärme c_p bei konstantem Druck, aber veränderlichem Volumen. Aus Gleichung (13) folgt:

$$p \cdot \mathrm{d}v = N \cdot m \cdot d\left(\frac{a^2}{k}\right) = p \cdot v \cdot \alpha_v \,\mathrm{d}T, \quad p = \text{const.} \tag{28}$$

Der erste Hauptsatz ergibt wiederum unter Berücksichtigung von Gleichung (13):

$$A \cdot \mathrm{d}Q = \mathrm{d}E + p \cdot \mathrm{d}v = \frac{3\pi}{4} p\, d(k \cdot v) + p\,\mathrm{d}v$$

$$= \left(1 + \frac{3\pi}{4} k\right) p \cdot \mathrm{d}v + \frac{3\pi}{4} p \cdot v \cdot \mathrm{d}k, \tag{29}$$

somit ergibt sich:

$$A \cdot \mathrm{d}Q = \left(1 + \frac{3\pi}{4} k\right) p \cdot v \cdot \alpha_v \,\mathrm{d}T + \frac{3\pi}{4} p \cdot v \cdot \mathrm{d}k, \tag{30}$$

$$c_p = \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T} = \left(1 + \frac{3\pi}{4} k\right) \frac{1}{A} \cdot p \cdot v \cdot \left(\alpha_v + \frac{1}{k + \frac{4}{3\pi}} \frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}T}\right)_{p = \text{const}}. \tag{31}$$

Für ein ideales Gas folgt daraus, wenn man $k = 1$, $pv = RT$ und $\alpha_v \cdot T_0 = 1$ setzt:

$$(c_p)_0 = \left(1 + \frac{3\pi}{4}\right) \cdot \frac{R}{A} = \left(1 + \frac{4}{3\pi}\right) \cdot (c_v)_0 = \underline{6{,}666}.$$

Für die Ableitung des Faktors k nach der Temperatur ist zu berücksichtigen, daß bei veränderlichem Volumen nicht nur die mittlere Geschwindigkeit, sondern auch die freie Weglänge und bei höheren Dichten außerdem noch

der Faktor ε sich mit der Temperatur ändert. Für nicht zu hohe Dichten ist ε konstant und daher

$$\left(\frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}T}\right)_{p=\text{const}} = \frac{1}{L+\varepsilon\varrho}\cdot\left(\tau_0\cdot\frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}T}+(1-k)\cdot\frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}T}\right).$$

Für normale Dichten und Temperaturen kann darin für die permanenten Gase

$$\frac{1}{L}\cdot\frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}T}=\frac{1}{v}\cdot\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}T}=\alpha_v$$

gesetzt werden. Daher wird

$$\left(\frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}T}\right)_p=\frac{\tau_0}{L}\cdot\frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}T}+(1-k)\cdot\alpha_v;\quad \frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}T}=\frac{\sqrt{\alpha_v\cdot T_0}}{2T}\cdot a.$$

Nunmehr können wir den wichtigen Wert für das Verhältnis γ der spezifischen Wärmen ausrechnen

$$\gamma=\frac{c_p}{c_v}=\frac{\frac{4}{3\pi}+k+\frac{1}{\alpha_v}\cdot\left(\frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}T}\right)_{p=\text{const}}}{k+\frac{1}{\alpha_p}\cdot\left(\frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}T}\right)_{v=\text{const}}}\cdot\frac{\alpha_v}{\alpha_p}=\frac{\frac{4}{3\pi}\alpha_v+k\cdot\alpha_v+\left(\frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}T}\right)_p}{k\cdot\alpha_p+\left(\frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}T}\right)_v}. \quad (32)$$

Nehmen wir an, daß man für die permanenten Gase unter normalen Bedingungen $(\mathrm{d}k/\mathrm{d}T)_v$ im Zähler und Nenner neben den übrigen Größen vernachlässigen kann, so ergibt sich der sehr einfache Wert:

$$\gamma=\left(1+\frac{4}{3\pi}\right)\cdot\frac{\alpha_v}{k\cdot\alpha_p}, \quad (33)$$

wobei wiederum wie oben insbesondere die Gültigkeit der Beziehung

$$\frac{L}{\tau_0}\gg a,\quad \frac{\tau_0}{L}\cdot\frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}T}\ll\alpha_v$$

Voraussetzung ist. Setzen wir schließlich noch entsprechend dem idealen Gaszustand $k=1$ und $\alpha_v=\alpha_p$, so erhalten wir den interessanten Wert

$$\gamma=1+\frac{4}{3\pi}=\underline{1{,}424_4}. \quad (34)$$

Für die realen Gase ergeben sich entsprechend Gleichung (32) Abweichungen von diesem Werte, und zwar muß γ um so kleiner sein, je größer die Abweichungen vom idealen Gaszustand sind. Es ist zu bemerken, daß dieser Wert zwar zunächst nur für ein homogenes einheitliches Gas (nicht Gasgemisch) gilt und gänzlich unabhängig ist von der Anzahl der Atome im Molekül und somit auch unabhängig von einer hypothetischen inneren molekularen Energie des Gases. Je stärker die Abweichung vom

idealen Gaszustand ist, und je mehr sich insbesondere der Wert von L/τ_0 dem Werte der mittleren Molekulargeschwindigkeitskomponente a nähert oder ihn unterschreitet, um so kleiner wird nach Gleichung (32) das Verhältnis der spezifischen Wärmen. Jedoch kann k auch Werte kleiner als 1 annehmen, wenn der Wert des Produktes aus mittlerer Molekulargeschwindigkeitskomponente und Stoßdauer kleiner als der Wert des Molekular- oder Atomradius wird. Dieses muß vor allem dann der Fall sein, wenn die Stoßdauer besonders klein sowie der Durchmesser groß, d. h. das Atom- bzw. Molekularvolumen groß ist. Dieses trifft aber gerade für die Edelgase zu, für welche daher γ einen größeren Wert als 1,424 annehmen kann[1]). Ferner muß ein Abnehmen von γ bei tiefen Temperaturen und hohen Gasdichten eintreten. Bei stark ansteigenden Temperaturen hingegen muß γ langsam anwachsen und gegen den Grenzwert 1,424 bei geringen Dichten gehen. Sehr hohe Dichten aber bedingen selbst bei hohen Temperaturen eine Abnahme von γ gegen den Grenzwert 1, wie er für feste Stoffe gilt. Abweichungen des Wertes für das Verhältnis der spezifischen Wärmen bei idealen Gasen von dem Wert 1,424 können auch durch Abweichungen der wirklichen Verteilung der Molekulargeschwindigkeiten von dem Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetz verursacht sein. Es besteht zudem sicher ein enger Zusammenhang zwischen der Stoßdauer τ_0 und der chemischen Reaktionsfähigkeit bzw. der Aktivierungswärme eines Stoffes.

Durch vorstehende Entwicklungen ist eine fundamental neue Theorie der spezifischen Wärmen, insbesondere der Gase geschaffen worden, die sich ganz grundsätzlich von der bisher gültigen, aber ihrem ganzen Wesen nach durchaus unbefriedigenden Theorie unterscheidet. Diese neue Theorie wird trotz ihrer prinzipiellen Einfachheit den wirklichen Verhältnissen mit großer Genauigkeit gerecht und besitzt für die mechanische Wärmetheorie weittragende und grundlegende Bedeutung. Eine genaue und eingehende Diskussion der abgeleiteten Formeln auf Grund des vorhandenen umfangreichen experimentellen Materials behalte ich mir für eine spätere Arbeit vor. Die Weiterführung der Theorie der Zustandsgleichung erfolgt in einer zweiten Arbeit, die in Kürze veröffentlicht wird.

---

[1]) Jedoch erscheint mir ein solch hoher Wert wie 1,66, der von der bisherigen Theorie gefordert wird, sehr unwahrscheinlich.

Anregungsfunktion der Protonenemission des Aluminiumkerns bei hohen α-Strahl-Energien.

Von **O. Haxel** in Tübingen.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Juni 1934.)

Die Protonenausbeute bei der Kernumwandlung des Aluminiums wird in Abhängigkeit von der α-Strahlreichweite untersucht, wobei der Winkel zwischen der Emissionsrichtung der Protonen und der Richtung der α-Strahlen etwa 90° beträgt. Die Versuche ergeben, daß der Wirkungsquerschnitt des Aluminiumkerns mit zunehmender α-Strahlenenergie größer wird. Ferner wird untersucht, wie sich die Ausbeute auf die vier Umwandlungsprozesse, die bei Aluminium auftreten können, verteilt. Es zeigt sich, daß ein Umwandlungsprozeß um so wahrscheinlicher ist, je höher der dabei entstehende Si-Kern angeregt wird. Es wird versucht, die Ergebnisse durch die Annahme zu deuten, daß die Wahrscheinlichkeit für das Eindringen eines α-Teilchens in den Kern, sowie die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten der Umwandlungsprozesse von dem Drehimpuls des α-Teilchens in bezug auf den Kern abhängt.

§ 1. Einleitung. Die Ausbeute der durch α-Strahlen angeregten Protonenemission des Aluminiumkerns ist nur für α-Strahlen unter 4 cm Reichweite genauer bekannt[1]). In dem experimentell schwieriger zugänglichen Gebiet der α-Strahlen über 4 cm Reichweite besitzen wir nur einzelne Daten aus den ersten Szintillationsmessungen von Rutherford und Chadwick[2]). Die Anregungsfunktion der Protonenemission ist daher noch sehr wenig bekannt. Unter Anregungsfunktion soll dabei diejenige Kurve verstanden werden, die man erhält, wenn man die Zahl der in einer dünnen Schicht ausgelösten Protonen als Funktion der Geschwindigkeit der α-Strahlen aufträgt.

In der ersten Hälfte der folgenden Arbeit (§ 3 und 4) wird die experimentell ermittelte Anregungsfunktion der Protonenemission für α-Strahlenreichweiten von 0 bis 8,6 cm mitgeteilt. In der zweiten Hälfte der Arbeit (§ 5 bis 8) wird darauf Rücksicht genommen, daß die Protonen des Aluminiums in vier verschiedenen Gruppen emittiert werden, die zu je einem Umwandlungsprozeß gehören. Es werden Versuche beschrieben, die zeigen, wie sich die Ausbeuten auf die vier Prozesse verteilen und mit der α-Strahlenenergie verändern.

---

[1]) H. Pose, Phys. ZS. **30**, 780, 1929; **31**, 943, 1930; ZS. f. Phys. **64**, 1, 1930; **67**, 194, 1931; K. Diebner u. H. Pose, ebenda **75**, 753, 1932; J. Chadwick, J. E. R. Constable u. E. C. Pollard, Proc. Roy. Soc. London (A) **130**, 463, 1931; J. Chadwick u. J. E. R. Constable, ebenda **135**, 48, 1932; E. Steudel, ZS. f. Phys. **77**, 139, 1932. — [2]) E. Rutherford u. J. Chadwick, Phil. Mag. **42**, 809, 1921; Proc. Cambridge Phil. Soc. **25**, 186, 1929.

§ 2. Experimentelle Anordnung. Die experimentelle Anordnung ist im Prinzip aus Fig. 1 zu ersehen. Ein kleiner Nickelpilz P trägt den aktiven Niederschlag der Thoremanation. Ein Drittel der von diesem Niederschlag ausgehenden α-Strahlen besitzt eine Reichweite von 4,8 cm, die anderen zwei Drittel eine solche von 8,6 cm. Ein Teil der α-Strahlen trifft die ringförmige Aluminiumfolie *Al*. Diese besitzt ein Luftäquivalent von 1,2 cm, so daß ein Reichweitenintervall der α-Strahlen von rund einem Zentimeter zur Wirkung kommt. Ein Teil der in der Aluminiumfolie ausgelösten Protonen kann in den Zähler eintreten. Eine Bleikappe *Pb* schützt den Zähler vor den direkt vom Präparat ausgehenden α- und β-Strahlen.

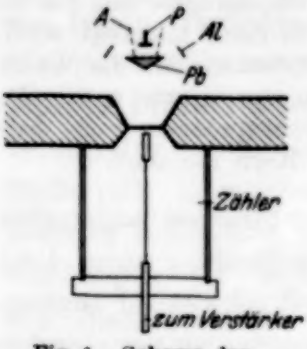


Fig. 1. Schema der Versuchsanordnung.

Der Zähler wurde bereits früher [1]) kurz beschrieben. Seine Arbeitsweise beruht auf dem Prinzip der Stoßionisation. Die Spannung zwischen Gehäuse und Draht ist so gewählt, daß die übergegangene Elektrizitätsmenge der Primärionisation proportional ist. Dadurch ist es möglich, β- und H-Teilchen zu unterscheiden. Bei allen bisher bekannten Nachweismethoden für Protonen treten aber mehr oder minder große Schwierigkeiten auf, wenn die β-Strahlung, wie im vorliegenden Falle, eine erhebliche Intensität besitzt. Da bei der hier vorliegenden Arbeit versucht werden mußte, trotz dieser Schwierigkeiten die Protonen möglichst quantitativ zu zählen, seien einige Worte über die Einzelheiten des Zählers vorausgeschickt. Da die Protonen sich um so leichter nachweisen lassen, je größer die Primärionisation ist, wurde der Zähler mit einem Gas von möglichst hoher Dichte gefüllt. Es wurde Argon bei einem Druck von 2,4 Atm. benutzt. Die erforderliche Zählspannung betrug 4500 Volt und wurde einer Trockenbatterie entnommen. Die Zählung der relativ langsamen und daher stark ionisierenden Protonen machte keine Schwierigkeiten. Aber auch die raschen Protonen, die nur schwach ionisieren, erzeugten bei der hohen Dichte des Gases eine für die Registrierung völlig ausreichende Zahl von Ionen.

Die Verwendung des hohen Druckes bringt jedoch auch Nachteile mit sich. Erstens wird die Zahl der von β-Teilchen gebildeten Ionen ebenfalls größer, und zweitens leidet das Auflösungsvermögen der Apparatur.

---

[1]) O. Haxel, ZS. f. Phys. **83**, 323, 1933.

Dieser zweite Punkt ist, wie auch von anderer Seite schon hervorgehoben wurde, von erheblicher Bedeutung. Bei der großen Zahl von β-Teilchen, mit der wir es hier zu tun haben, kann es vorkommen, daß in einem Zeitraum von der Größe des Auflösungsvermögens der Verstärkeranordnung mehrere β-Teilchen in den Zähler gelangen und diese insgesamt als ein Impuls registriert werden, obwohl das einzelne β-Teilchen noch keinen beobachtbaren Effekt hervorruft. Eine erhebliche Steigerung des Auflösungsvermögens wurde erreicht durch die Verwendung eines sehr kleinen Zählerableitwiderstandes ($5 \cdot 10^5$ Ohm), sowie durch geeignete Dimensionierung der Schaltelemente des Verstärkers. Es wurde auch versucht, ob durch Verwendung von Wasserstoff als Füllgas eine weitere Verbesserung erzielt werden kann. Die damit verbundene Abnahme der Primärionisation wirkte sich aber als zu nachteilig aus.

Der Argonzähler arbeitete nahezu quantitativ, wie folgender Versuch zeigt. Wurde die Verstärkung stetig vergrößert, so nahm die Zahl der Teilchen erst rasch, dann immer langsamer zu. Dabei war es gleichgültig, ob die Empfindlichkeit des Verstärkers oder die Zählspannung erhöht wurde. Wurde die Verstärkung noch mehr erhöht, so nahm die Teilchenzahl wieder rasch zu, was auf die Mitregistrierung der β-Teilchen zurückzuführen ist. Um nach Möglichkeit alle Protonen zu erfassen, wurde die Verstärkung immer so gewählt, daß eben keine β-Teilchen mehr registriert wurden. Dabei zeigte sich, daß ein Spannungsbereich von 50 bis 100 Volt vorhanden war, innerhalb dem die Teilchenzahl nahezu konstant blieb. Aus diesem Gleichbleiben der Teilchenzahl, trotz Erhöhung der Zählspannung, kann geschlossen werden, daß alle Protonen registriert worden sind.

Auch die folgenden Gesichtspunkte sprechen dafür, daß wirklich quantitativ gezählt wurde: Will man α-Teilchen registrieren, so brauchen diese nur einige Millimeter in den Zählraum einzudringen; da nun das Ionisationsvermögen eines Protons im ungünstigsten Falle siebenmal kleiner ist als das eines α-Teilchens, so wird auch ein Proton, wenn es einige Zentimeter in dem Zählraum zurücklegt, registriert werden. Weiterhin zeigte sich, daß schon eine geringe Erhöhung der Verstärkung genügte, um neben Protonen auch β-Teilchen einzeln nachzuweisen. Da bei den großen Bahnlängen im Zähler die Ionisation eines β-Teilchens aber erheblich geringer ist als die eines Protons, so folgt auch hieraus, daß praktisch alle Protonen registriert wurden.

§ 3. Bestimmung der Ausbeutefunktion. Der Aluminiumring *Al* (Fig. 1), der ein Luftäquivalent von 1,2 cm besaß, wurde mit α-Strahlen einheitlicher

Geschwindigkeit beschossen. Es kam also nur ein beschränkter Geschwindigkeitsbereich der α-Strahlen zur Wirkung. Trafen z. B. α-Strahlen von 8,6 cm Reichweite auf die Folie auf, so konnten nur solche α-Strahlen mit Aluminiumkernen zusammenstoßen, deren Reichweite zwischen 7,4 und 8,6 cm lag, bzw. deren Geschwindigkeit zwischen $1{,}96 \cdot 10^9$ und $2{,}05 \cdot 10^9$ cm pro Sekunde lag.

Bevor die Protonen in den Zähler gelangten, hatten sie eine Absorberschicht von 14 cm Luftäquivalent zu durchsetzen. Die Absorptionsfolien, durch die die Reichweite der α-Strahlen herabgesetzt wurde, waren aus Gold oder Aluminium. Sie waren so angeordnet, daß eventuelle Atomtrümmer aus denselben nicht in den Zähler gelangen konnten. Der Winkel zwischen

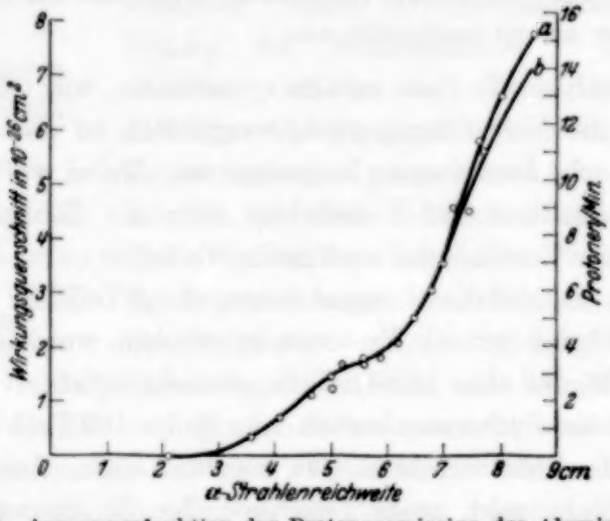


Fig. 2. Anregungsfunktion der Protonenemission des Aluminiums.
Kurve *a*: Protonenzahl ausgelöst von beiden *α*-Strahlgruppen des Th B + C-Präparates.
Kurve *b*: Protonenzahl ausgelöst durch die 8,6 cm *α*-Strahlgruppe allein.

der Richtung der ausgelösten Protonen und der Richtung der α-Strahlen war 90° bis 120°. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß die zu verschiedenen α-Strahlreichweiten gehörenden Protonenzahlen ermittelt wurden. Die Protonenzahl als Funktion der α-Strahlreichweite gibt dann die gesuchte Anregungstunktion. Fig. 2 zeigt das Ergebnis dieser Messungen.

Auf der Abszisse sind die Reichweiten aufgetragen, die die α-Strahlen beim Eintritt in die Folie besaßen; die Ordinaten geben die zugehörigen Ausbeuten wieder. In einer zweiten Skale findet man die aus den Ausbeuten errechneten Wirkungsquerschnittte des Aluminiumkerns. Die Angabe der Wirkungsquerschnitte ist vorteilhafter, wenn es darauf ankommt, Messungen miteinander zu vergleichen, die mit verschiedenen Anordnungen gewonnen wurden, denn der Wirkungsquerschnitt ist direkt proportional der Zer-

trümmerungswahrscheinlichkeit pro Atomkern und somit von der benutzten Anordnung unabhängig.

Wegen der endlichen Dicke der untersuchten Aluminiumschichten sind die mitgeteilten Wirkungsquerschnitte nur Mittelwerte. Der Punkt bei $R\alpha = 7$ cm bedeutet also, daß der in der Kurve eingetragene Wirkungsquerschnitt ein Mittelwert ist für α-Strahlen mit Reichweiten zwischen 6 und 7 cm. Der zu genau 7 cm Reichweite gehörende Wirkungsquerschnitt liegt höher, da die Kurve ansteigt. Bei der Diskussion der Punkte unter 5 cm Reichweite ist außerdem zu beachten, daß die verschiedene Weglänge der α-Strahlen in den Absorberschichten eine weitere Verbreiterung des Geschwindigkeitsintervalls der α-Strahlen zur Folge hat. Deshalb gehört beispielsweise der in der Kurve eingetragene Wert für 4 cm zu einem Intervall von 2 bis 4 cm.

Die in Fig. 2 eingetragenen Meßpunkte stützen sich auf je 100 bis 200 gezählte Teilchen. Der statistische Fehler der einzelnen Meßpunkte liegt daher etwas unter 10%. Die Angaben der Wirkungsquerschnitte dagegen sind mit einem zusätzlichen Fehler behaftet, da die Geometrie der Apparatur vor allem wegen der Präparatdimensionen keine exakte Ausmessung zuließ. Die durch die Meßpunkte gelegte Kurve *a* entspricht den Protonenzahlen, die von den beiden α-Strahlgruppen des Th B + C-Präparates ausgelöst wurden. Kurve *b* stellt die entsprechend korrigierte Kurve dar, wie man sie für die 8,6 cm-α-Strahlgruppe allein erhalten würde. Die Kurve zeigt, daß die Protonenemission zwischen 2 und 3 cm-α-Strahlreichweite beginnt und zunächst langsam und dann immer rascher ansteigt. Einige qualitative Messungen, die Rutherford und Chadwick (l. c.) bereits in ihren ersten Publikationen gemacht haben, fügen sich in meine Messungen völlig ein. Für *einen* Punkt, nämlich für 7 cm Reichweite, ist ein direkter Vergleich mit einer späteren Arbeit von Rutherford und Chadwick (l. c.) möglich, die aus dem Jahre 1929 stammt. In dieser Arbeit wurde ebenso wie hier eine dünne Schicht untersucht, wobei der Winkel zwischen Protonen- und α-Strahlrichtung ebenfalls 90° betrug. Für α-Strahlreichweiten zwischen 6,5 und 7 cm erhielten sie einen Wert von $5 \cdot 10^{-26}$ cm² für den Wirkungsquerschnitt, was trotz der ganz verschiedenen Meßmethoden mit dem hier gefundenen Wert von $4{,}5 \cdot 10^{-26}$ cm² für α-Strahlen zwischen 6,3 und 7,5 cm überraschend gut übereinstimmt.

§ 4. Diskussion der Anregungsfunktion. Um die Kurve in Fig. 2 diskutieren zu können, müssen wir berücksichtigen, daß die Protonen des Aluminiums in mehreren Gruppen emittiert werden. Aus meiner früheren

Arbeit[1]) ersieht man, daß Aluminium bei Beschießung mit α-Strahlen von 8,6 cm Reichweite vier Gruppen von Protonen emittiert. Nimmt die Reichweite der α-Strahlen ab, so verringert sich auch die Reichweite der Protonengruppen. Sinkt die Reichweite der α-Strahlen unter 4 cm, so treten nach den Messungen von Chadwick und Constable nur noch die beiden längsten Protonengruppen auf. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse für alle α-Strahlreichweiten zusammengestellt. In der ersten Spalte sind die Reichweiten der auslösenden α-Strahlen eingetragen, in den übrigen die Reichweiten der vier Protonengruppen. Ein Strich bedeutet, daß die Protonengruppe bei der entsprechenden α-Strahlreichweite nicht auftritt.

Tabelle 1.
Abhängigkeit der Reichweite der Protonengruppen des Aluminiums von der Reichweite der anregenden α-Strahlen.

Reichweite der α-Strahlen cm	Reichweite der Protonen			
	Gruppe I cm	Gruppe II cm	Gruppe III cm	Gruppe IV cm
1,0	—	—	—	—
2,0	—	—	—	—
3,0	36	17	—	—
4,0	51	26	—	—
5,0	65	35	20	—
6,0	74	44	29	—
7,0	82	51	35	22
8,0	92	60	43	27
8,6	98	63	48	30

Das Auftreten der vier Protonengruppen drückt sich auch in Fig. 2 aus. In Übereinstimmung mit den Messungen von Pose (l. c.) sowie Chadwick und Constable (l. c.) beginnt die Protonenemission bei etwa 2,7 cm α-Strahlreichweite. Zwischen 3 und 5 cm steigt die Ausbeute kontinuierlich an. In diesem Bereich treten nur die Prozesse I und II auf. Das Ansteigen der Ausbeute rührt in erster Linie davon her, daß ein immer größer werdender Teil der α-Strahlenbahn in der 1,2 cm Luftäquivalent starken Aluminiumfolie zertrümmernd wirken kann. Weiter besitzen erst bei größer werdender α-Strahlreichweite alle Protonen des Prozesses II die nötige Reichweite, um in den Zähler zu gelangen. Bei Reichweiten über 5 cm kommen alle Protonen der Prozesse I und II zur Beobachtung. Jetzt beginnen aber bereits Protonen des Prozesses III aufzutreten. Bei α-Strahlreichweiten über 6 cm können nun auch noch die Protonen des intensitätsstärksten Prozesses IV in den Zähler

[1]) O. Haxel, ZS. f. Phys. **88**, 346, 1934.

gelangen. In der Tat steigt auch gerade bei dieser α-Strahlreichweite die Ausbeute sehr stark an.

§ 5. Verteilung der Ausbeute auf die einzelnen Gruppen. Im folgenden soll nun nicht mehr die Gesamtausbeute, sondern die Ausbeute in den einzelnen Gruppen betrachtet werden. Diese läßt sich aus den Absorptionskurven entnehmen. Aus den vorliegenden sowie meinen älteren Messungen ergibt sich, daß sich für α-Strahlen von 8,6 cm Reichweite die Ausbeuten der Gruppen I, II, III und IV verhalten wie 1 zu 3 zu 3 zu 12. Die Ausbeute an Protonen in einer Gruppe ist also um so größer, je kleiner ihre Reichweite ist, d. h. ein Umwandlungsprozeß ist um so wahrscheinlicher, je geringer die dabei frei werdende Energie ist bzw. je mehr Energie dabei absorbiert wird. Nach der in meiner letzten Arbeit gegebenen Deutung der vier Protonengruppen würde dies also heißen, daß ein Umwandlungsprozeß um so wahrscheinlicher ist, je höher angeregt der dabei entstehende Si-Kern ist.

Benutzt man α-Strahlen von 4 cm Reichweite, so ist nach Messungen von Chadwick und Constable das Ausbeuteverhältnis der Gruppen I und II ebenfalls 1 zu 3, also genau so groß wie bei Verwendung von α-Strahlen mit 8,6 cm Reichweite. Das Ausbeuteverhältnis der Gruppen I und II scheint daher von der α-Strahlreichweite unabhängig zu sein.

§ 6. Die Ausbeute in den einzelnen Gruppen in Abhängigkeit von der Reichweite der α-Strahlen. Um die Ausbeute in einer Gruppe als Funktion der α-Strahlreichweite zu bestimmen, wurde eine besondere Versuchsreihe angestellt. Dabei war zu berücksichtigen, daß sich mit der Reichweite der α-Strahlen auch die Reichweite der Protonengruppe ändert. Um beispielsweise die Ausbeute in den Gruppen I plus II für α-Strahlen von 5,5 cm Reichweite festzustellen, wurde die Reichweite der α-Strahlen durch Absorptionsfolien auf 5,5 cm abgebremst und dann das in Fig. 3 durch Dreiecke bezeichnete Stück der Absorptionskurve aufgenommen. Wie aus Tabelle 1 zu ersehen ist, mußte bei Protonenreichweiten zwischen 25 und 35 cm gemessen werden, um die Gruppen I plus II zu erhalten. In dieser Weise wurden fünf verschiedene Kurven für die α-Strahlreichweite 8,6, 7,5, 5,5, 5,0 und 4,0 cm aufgenommen. Dabei wurde aber zu jeder Kurve, aus Vergleichsgründen, eine Kurve mit der vollen α-Strahlreichweite (8,6 cm) aufgenommen. Diese Vergleichsmessung war notwendig, weil die Einzelmessungen sich über mehrere Tage erstreckten und mit *einem* Präparat nur eine einzige Kurve sowie die Vergleichskurve aufgenommen werden konnte.

Die aus Fig. 3 zu entnehmenden Ausbeuten der Gruppen I plus II sind in Kurve *a* der Fig. 4 als Funktion der α-Strahlreichweite eingetragen. Die Kurven *b* und *c* sind für die Gruppen I plus II plus III und die Gruppen I plus II plus III plus IV in genau derselben Weise gewonnen worden. Die Kurve *c* stellt die Gesamtausbeute für alle vier Gruppen dar, sie ist

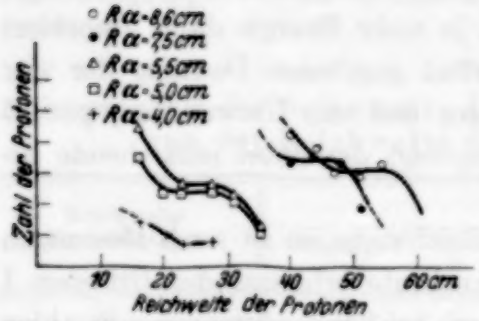


Fig. 3. Absorptionskurven der Protonen aus Aluminium (Gruppen I und II) bei verschiedenen α-Strahlreichweiten.

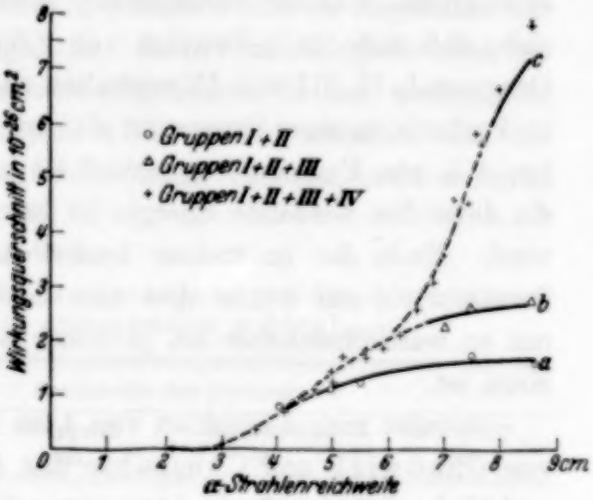


Fig. 4. Verteilung der Ausbeute auf die vier Protonengruppen in Abhängigkeit von der α-Strahlreichweite.

identisch mit der Kurve Fig. 2. Soweit die Kurven gestrichelt gezeichnet sind, geben sie nicht mehr die tatsächliche Ausbeute der betreffenden Gruppen an, da wegen der endlichen Dicke der Folie bereits ein Teil der α-Strahlen die betreffende Gruppe nicht mehr anregen kann.

§ 7. Zusammenfassung der Versuchsresultate. Wir fassen die aus den Fig. 2, 3 und 4 abzulesenden experimentellen Tatsachen zusammen:

1. Die Gesamtausbeute, d. h. der Wirkungsquerschnitt des Kerns nimmt mit zunehmender α-Strahlreichweite zu.

2. Die Ausbeute in den Gruppen I und II ist für α-Strahlreichweiten über 6 cm praktisch konstant. Die Ausbeute der Gruppen III und IV nimmt mit der Reichweite der α-Strahlen stark zu.

3. Die Versuche sprechen dafür, daß beim Hinzutreten einer neuen Gruppe infolge Erhöhung der α-Strahlreichweite sich ihre Ausbeute zu den bereits vorhandenen Gruppen hinzuaddiert und nicht etwa, daß die Ausbeute in der neu hinzutretenden Gruppe auf Kosten der bereits vorhandenen Gruppen geht. Die Gruppen scheinen also weitgehend voneinander unabhängig zu sein.

§ 8. Deutung der Versuchsergebnisse. Die Deutung der Versuchsergebnisse wird dadurch erschwert, daß die Ausbeute von einer Reihe von Faktoren abhängt und wir nicht entscheiden können, welcher Faktor jeweils maßgebend ist. Die Protonenausbeute hängt ab:

1. Von der Wahrscheinlichkeit, daß das α-Teilchen in den Kern eindringt. Dies ist der ausschlaggebende Faktor.

2. Von der Wahrscheinlichkeit für das Eintreten von einem der Prozesse I, II, III, oder IV. Die Bedingungen für das Eintreten von einem solchen Prozeß sind uns aber völlig unbekannt.

3. Von der Wahrscheinlichkeit, daß das Proton den Kern verlassen kann.

Ist die Reichweite der Protonen größer als etwa 14 cm, so reicht ihre Energie aus, um die Potentialschwelle des Kerns zu überschreiten, sie werden daher den Kern ungehindert verlassen können. Da wir nur Protonen, deren Reichweite über 14 cm liegt, untersuchen, spielt Faktor 3 für unsere Betrachtungen keine Rolle.

Die Eindringwahrscheinlichkeit, Faktor 1, wird in erster Linie die Gesamtausbeute bestimmen. Die Eindringwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Reichweite der α-Strahlen wurde schon in mehreren theoretischen Arbeiten untersucht[1]). Danach wäre zu erwarten, daß mit wachsender α-Strahlenenergie die Ausbeute zunächst ansteigt, bis die Energie der α-Strahlen ausreicht, um die Potentialschwelle des Kerns zu überschreiten. Von dieser Reichweite ab sollte dann die Eindringwahrscheinlichkeit, also die Ausbeute, konstant bleiben. Bei Aluminium beträgt die Höhe der Potentialschwelle etwa $6{,}2 \cdot 10^6$ e-Volt[2]), so daß α-Strahlen von 6 cm Reichweite imstande sein sollten, dieselbe zu überschreiten. Die in Fig. 2 dargestellten Experimente zeigen aber, daß für α-Strahlen über 6 cm Reichweite die Ausbeute keineswegs konstant ist, sondern gerade in diesem Bereich am stärksten ansteigt.

Eine befriedigende Deutung der Versuchsergebnisse ist jedoch von einem anderen Gesichtspunkt aus möglich.

N. F. Mott[3]) hat darauf hingewiesen, daß wahrscheinlich α-Teilchen nur dann die Potentialschwelle des Kerns durchdringen können, wenn sie

---

[1]) Siehe z. B. Th. Sexl, ZS. f. Phys. **87**, 105, 1934. — [2]) E. W. Pollard, Phil. Mag. **16**, 1131, 1933. — [3]) Siehe Handb. d. Phys., 2. Aufl., XXIV/1, S. 835, 1933.

in bezug auf den Kern den Drehimpuls Null besitzen. Ein α-Teilchen hat jedoch nur dann den Drehimpuls Null, wenn sein Wirkungsquerschnitt x kleiner ist als

$$x = \frac{\pi \cdot \hbar^2}{2mE}.$$

Für α-Strahlen von 8,6 cm Reichweite ist beispielsweise diese obere Grenze des Wirkungsquerschnittes $1{,}85 \cdot 10^{-26}$ cm². Ist die Energie der α-Teilchen aber größer als die Potentialschwelle, so können auch α-Teilchen mit einem von Null verschiedenen Drehimpuls in den Kern eindringen. Für solche Teilchen ist dann der Wirkungsquerschnitt wesentlich größer.

Mit diesen Anschauungen lassen sich die in Fig. 2 dargestellten Versuchsergebnisse in Einklang bringen. Denn Fig. 2 zeigt, daß für α-Strahlen unter 6 cm Reichweite der experimentell gefundene Wirkungsquerschnitt tatsächlich nicht größer ist als der Wert, den wir für den Wirkungsquerschnitt für α-Teilchen mit dem Drehimpuls Null errechnen. Wird die Reichweite größer als 6 cm, so können die α-Teilchen die Potentialschwelle überschreiten, also können jetzt auch α-Teilchen mit einem von Null verschiedenen Drehimpuls in den Kern eindringen. In der Tat steigt die Ausbeute für α-Strahlen über 6 cm Reichweite stark an und der experimentell gefundene Wirkungsquerschnitt wird erheblich größer als der errechnete Wirkungsquerschnitt für α-Teilchen mit dem Drehimpuls Null.

Das Verhalten der Gesamtausbeute ist also auf Grund der obigen Anschauungen zu verstehen, jedoch ist zunächst das Verhalten der Ausbeute in den Gruppen I plus II nicht zu deuten. Fig. 4 zeigt, daß das bei 6 cm-α-Strahlreichweite einsetzende Ansteigen der Gesamtausbeute lediglich den Prozessen III und IV zugute kommt, nicht aber den Prozessen I und II. Die Ausbeute in den Prozessen I und II bleibt zwischen 6 und 8,6 cm praktisch konstant.

Man kann jedoch das Verhalten der Ausbeute in den Gruppen I plus II durch die Annahme deuten, daß diese beiden Gruppen nur von α-Teilchen mit dem Drehimpuls Null angeregt werden können, die Gruppen III und IV dagegen von α-Teilchen nur mit einem von Null verschiedenen Drehimpuls. Für diese Deutung spricht, daß, wie Fig. 4 zeigt, der Wirkungsquerschnitt für die Anregung der Gruppen I plus II den Wert $1{,}65 \cdot 10^{-26}$ cm² annimmt und somit dem für α-Teilchen mit dem Drehimpuls Null errechneten Wirkungsquerschnitt nahekommt. Ferner zeigen Chadwick und Constable, daß bei α-Strahlen unter 4 cm, wo nur die beiden Gruppen I und II

auftreten, der zugehörige Wirkungsquerschnitt ebenfalls mit dem für α-Teilchen mit dem Drehimpuls Null errechneten Wirkungsquerschnitt übereinstimmt, wenn man berücksichtigt, daß α-Strahlen, deren Energie nicht im Bereich eines Resonanzniveaus liegt, nicht in den Kern eindringen können.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Tübingen ausgeführt. Herrn Prof. Dr. H. Geiger danke ich für seine wertvollen Ratschläge bei der Ausführung der Arbeit. Das verwendete Radiothorpräparat und ein Teil der Apparate stammen aus Mitteln der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften.

Die Entladungsformen im zylindrischen Zählrohr.

Von **Sven Werner**[1]) in Kopenhagen, zur Zeit in Berlin-Charlottenburg.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Juni 1934.)

Auf Grund eigener Versuche über die Entladungsformen im zylindrischen Zählrohr wird eine zusammenfassende Darstellung der verschiedenen Entladungen und des Mechanismus des Zählens im Zählrohr gegeben. 1. Die Schaltung des Zählrohres. 2. Die Zählkurve. 3. Zählbereich und instabile Koronaentladung. 4. Die stabile Koronaentladung. 5. Die Glimmentladung. 6. Die lichtstabilisierte Koronaentladung. 7. Die Anfangsspannung. 8. Der gasverstärkte Photostrom. 9. Die photoelektrische Auslösung der Stromstöße. 10. Der Mechanismus der Stromstöße. 11. Die Gasverstärkung. 12. Bedeutung der Anfangsspannung. 13. Begrenzung der Koronaentladung. 14. Dauer der instabilen Koronaentladung. 15. Eigenerregung des Zählrohres. 16. Zusammenfassung.

Das Geiger-Müllersche Zählrohr hat sich besonders im Gebiete der Radioaktivität als außerordentlich wichtiges Instrument für Strahlungsmessungen bewährt, und die Anwendung ist nicht nur auf das radioaktive Gebiet begrenzt, sondern das Zählrohr läßt sich auch zur Messung schwächster Lichtintensitäten verwenden. Im folgenden soll über Versuche berichtet werden, bei denen die Entladungsformen im Zählrohr besonders unter Einstrahlung von Licht untersucht worden sind. Aus den Beobachtungen können mehrere Schlüsse auf die Wirkungsweise des Zählrohres gezogen werden[2]).

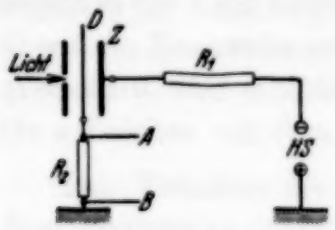


Fig. 1.

1. Das Prinzip der allgemeinen Schaltung des Zählrohres ist in Fig. 1 wiedergegeben. Ein zylindrisches Metallrohr umgibt den axial gespannten Draht D. Beide Oberflächen können entweder metallisch rein oder mit irgendeiner chemischen Verbindung (z. B. Oxyd) überzogen sein. Um den Druck variieren zu können, sind beide in einen Vakuumbehälter eingeschlossen. Eine Hochspannungs-Gleichstromquelle HS ist mit dem positiven Pol geerdet und durch den hochohmigen Widerstand R_1 (10^{10} bis 10^7 Ohm) mit Z verbunden. Zwischen D und Erde liegt der Widerstand R_2, dessen beide Enden mittels der Leitungen A und B mit einem Elektrometer oder einem Verstärker verbunden sind. R_2 ist $0{,}5 \cdot 10^6$ bis 10^7 Ohm.

---

[1]) Rockefeller Foundation Fellow. — [2]) Der sehr umfangreichen Literatur wegen sei zunächst auf die Handbücher hingewiesen. Von den Arbeiten aus der letzten Zeit sind unter anderem zu erwähnen: G. Medicus, ZS. f. Phys. **74**, 350, 1932; J. N. Hummel, ebenda **76**, 483, 1932; W. Schulze, ebenda **78**, 92, 1932; G. L. Locher, Phys. Rev. **42**, 525, 1932; C. Bosch, Ann. d. Phys. (5) **19**, 65, 1934, die alle weitere Literaturhinweise enthalten.

Bei passender Einstellung der Spannung von HS löst einfallende Strahlung (Licht, Röntgenstrahlung oder Strahlung von radioaktiven Körpern) zwischen D und Z einen Strom, und zwar stoßweise, aus. Die Zahl der Stromstöße ist innerhalb gewisser Grenzen proportional der einfallenden Intensität. Jeder Stromstoß ruft im Widerstand R_2 einen Spannungsabfall hervor, der am Elektrometer direkt beobachtet werden kann. Falls nur die Zahl der Stromstöße pro Sekunde von Interesse ist, können diese automatisch gezählt werden, wenn ein zwischen A und B eingeschalteter Verstärker ein Zählwerk auslösen kann.

2. Die Abhängigkeit der Zahl n der Stöße pro Sekunde von der Spannung V der Hochspannungsquelle ist bei einem Zählrohr mit reinen metallischen Oberflächen in Fig. 2 gezeigt. Als Abszisse ist die Spannung V und als Ordinate die Zahl n aufgetragen. Die Kurven 1 und 2 sind mit verschiedener konstanter Beleuchtung und die Kurve D im Dunkeln aufgenommen. Die Kurven sind von derselben Art wie die Zählkurven, die man mit γ-Strahlung beobachtet, und die näher von Schade untersucht worden sind[1]).

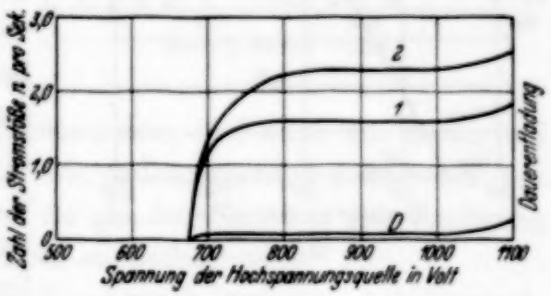


Fig. 2.

Unterhalb einer bestimmten Spannung, der Anfangsspannung V_{AS}, werden keine Stöße beobachtet. Oberhalb der Anfangsspannung steigt die Zahl n zuerst schnell an und bleibt dann über einen Bereich von mehreren hundert Volt konstant. Bei noch höheren Spannungen steigt n wieder an, erst allmählich und dann sehr schnell, bis zuletzt eine konstante Entladung zwischen D und Z zündet. Diese konstante Entladung ist eine Art Townsend-Entladung oder Koronaentladung.

Die Form der Zählkurve ist von dem Widerstand und der Kapazität der Schaltung abhängig. Nur durch passende Wahl dieser Größen wird ein langer horizontaler Bereich der Kurven erreicht. Den Spannungsbereich zwischen V_{AS} und der Koronaentladung werden wir den „Zählbereich" nennen. Für praktische Messungen kommt nur der „horizontale Teil des Zählbereiches" in Frage, weil hier selbst große Schwankungen in der Spannung V für die Messung von n von keinem Belang sind.

---

[1]) E. Henning u. R. Schade, ZS. f. Phys. **90**, im Erscheinen, 1934.

3. Die Charakteristik der Koronaentladung ist im Anfang geradlinig, wie Fig. 3 zeigt. Als Abszisse ist die Spannung am Zählrohr selbst (Spannungsdifferenz zwischen D und Z) und als Ordinate die Stromstärke aufgetragen. Die Kurven Fig. 2 und 3 sind verschiedenen Zählrohren entnommen.

Es ist sehr bemerkenswert, daß es unterhalb einer gewissen Stromstärke nicht möglich ist, eine konstante Koronaentladung aufrechtzuhalten. In Fig. 3 ist diese minimale Stromstärke $i_{min} = 1{,}4\ \mu A$. Die minimale Stromstärke ist von den äußeren Widerständen der Schaltung (Fig. 1) gänzlich unabhängig. Mit Widerständen von 0,6 bis 600 MΩ wurde immer derselbe Wert von i_{min} gefunden. Diese Stromstärke läßt sich nur bis auf eine Unbestimmtheit von $\pm 20\%$ angeben, weil der Übergang zwischen Zählbereich und konstantem Strom allmählich erfolgt. Wenn die Spannung größer als die Spannung V_{min}, die i_{min} entspricht, ist, so brennt die Entladung konstant. Mit abnehmender Spannung werden unterhalb von V_{min} die Unterbrechungen dieses konstanten Stromes häufiger und häufiger, bis schließlich nur noch kurzdauernde Stromstöße beobachtet werden.

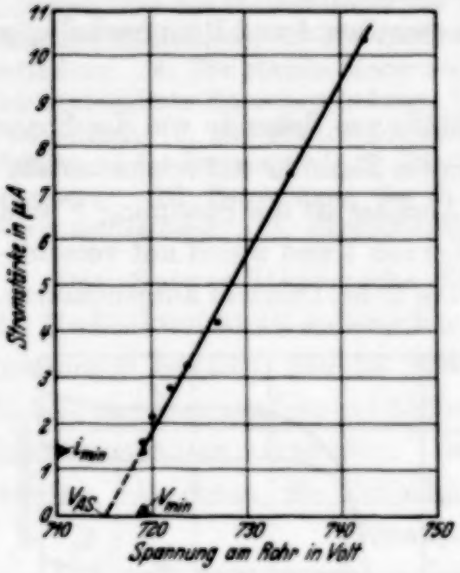


Fig. 3.

Der Schnittpunkt der geradlinigen Charakteristik mit der Abszissenachse kann mit einer Genauigkeit von ± 1 Volt bestimmt werden[1]). Diese Spannung fällt genau mit der Anfangsspannung V_{AS} des Zählbereiches zusammen, und schon aus dieser Tatsache ist die Bedeutung der Koronacharakteristik für die Stromstöße im Zählbereich deutlich. Aus dieser Charakteristik kann man den Zählbereich berechnen. Die untere Grenze ist V_{AS} und die obere ist durch V_{min} gegeben. Sei V die Spannung der Hochspannungsquelle in der Schaltung Fig. 1, dann ist oberhalb $V = V_{min} + (R_1 + R_2) \cdot i_{min}$ die konstante Koronaentladung möglich, und dieser berechnete Wert von V stellt die obere Grenze des Zählbereichs dar. Die Differenz $V_{AS} - V_{min}$ ist im allgemeinen nur einige Volt, und gegen $V - V_{AS}$ zu vernachlässigen. Die obere Grenze wird deshalb angenähert $V = V_{AS} + (R_1 + R_2) \cdot i_{min}$, und es folgt, daß die Länge des Zählbereichs pro-

[1]) Vgl. hierzu auch 6.

portional der Summe der Vorschaltwiderstände R_1 und R_2 ist. Z. B. sehen wir aus Fig. 8, daß, wenn $R_1 + R_2 = 1000$ MΩ ist, man einen Zählbereich von 715 Volt bis $715 + 1{,}4 \cdot 10^{-6} \cdot 10^9 =$ etwa 2100 Volt erwarten kann. Mit 10 MΩ als Vorschaltwiderstand bekommt man einen sehr engen Zählbereich von 715 bis etwa 730 Volt, während z. B. 5000 MΩ einen Zählbereich bis über 7000 Volt geben wird. Der „horizontale" Zählbereich ist natürlich nur ein Teil des ganzen Bereichs. Die bisher untersuchten Zählrohre üblicher Dimensionen haben bei Verwendung von Wasserstoff als Füllgas Werte von i_{min} zwischen 0,6 und 1,5 μA bei einem Druck von 50 mm.

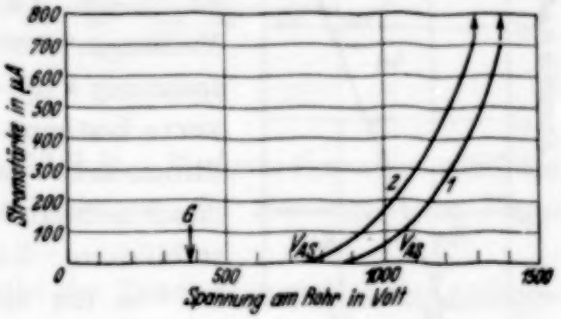


Fig. 4.

4. Der weitere Verlauf der Koronacharakteristik ist in Fig. 4 wiedergegeben. Die Abszisse ist die Spannung am Rohr und die Ordinate die Stromstärke. Die Kurven 1 und 2 sind mit demselben Rohr aufgenommen, und zwar am ersten und zweiten Tage nach der Herstellung. Die Anfangsspannung hat sich von 870 nach 740 Volt verschoben, und zu gleicher Zeit war eine Änderung der Lichtempfindlichkeit des Zählrohres zu beobachten.

Die Lichterscheinungen bei der Koronaentladung sind sehr typisch. Der Zentraldraht D ist von einem sehr schwachen Licht umgeben. Bei 50 mm Druck in Wasserstoff ist das Leuchten nur von einer Dicke von einem Bruchteil von 1 mm. Dasselbe Leuchten kann man bei den einzelnen Stromstößen im Zählbereich wahrnehmen, wenn die Augen im Dunkeln ausgeruht sind.

5. Bei einer bestimmten Stromstärke geht die Koronaentladung in eine Glimmentladung über. In dem Versuch Fig. 4 war die maximale Stromstärke der Koronaentladung 700 bis 800 μA. Die Brennspannung der Glimmentladung war 380 Volt, und das Leuchten der Entladung zeigt alle die charakteristischen Züge der Glimmentladung. Es ergibt sich, daß die Glimmentladung eine Entladungsform ist, die keine Bedeutung für die Verhältnisse im Zählbereich hat. Die Koronaentladung und ihre Eigenschaften scheinen vielmehr einen Ausgangspunkt für das Verständnis des Zählens im zylindrischen Zählrohr zu bilden. Die interessanten Untersuchungen von Schulze (l. c.) über die Entladung zwischen planparallelen Platten können daher nicht zur Erklärung des Zählrohres herangezogen werden, weil die Charakteristiken im Übergangsgebiet zwischen Townsend-

Entladung und Glimmentladung bei planparallelen Platten prinzipiell verschieden sind von den Charakteristiken im zylindrischen Zählrohr.

6. Die normale selbständige Koronaentladung ist, wie erwähnt, unterhalb einer minimalen Stromstärke nicht stabil, sondern reißt nach längerer oder kürzerer Zeit ab. Durch Einstrahlung von Licht ist es aber möglich, die Entladung wieder zu stabilisieren und so den in Fig. 3 gestrichelten Teil der Charakteristik zu verifizieren. In Fig. 5 ist dieser Teil der Kurve gezeichnet nach Messungen an einem Zählrohr mit Anfangsspannung $V_{AS} = 670 \pm 1$ Volt, die aus der Zählkurve bestimmt wurde. Der Wert der minimalen Stromstärke ist 1,4 μA. Die Charakteristik dieser halbselbständigen Entladung, die wir „lichtstabilisierte Koronaentladung" nennen wollen, ist von der eingestrahlten Lichtintensität vollkommen unabhängig und bildet die Fortsetzung der Charakteristik der normalen Koronaentladung.

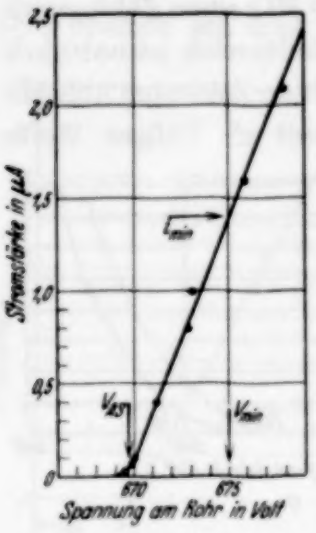


Fig. 5.

Es handelt sich also hier nicht um eine neue Entladungsform, sondern um die Stabilisierung der in diesem Gebiete instabilen Koronaentladung durch äußere Mittel. Wie später gezeigt wird, ist die Existenz einer solchen instabilen Koronaentladung von wesentlicher Bedeutung für das Phänomen des Zählens. Die zur Stabilisierung nötige Einstrahlung ist nicht besonders groß; schon eine Einstrahlung, die pro Sekunde etwa 5000 Photoelektronen aus der Kathode auslöst, genügt, um die Charakteristik bis 670 Volt zu verfolgen. Die Einstrahlung von großen Intensitäten, bis 10^4 mal der eben erwähnten Einstrahlung, hat keine nachweisbaren Änderungen der Charakteristik zur Folge.

7. Die Anfangsspannung hängt von dem Gase und den Dimensionen des Zählrohres ab. Die zunächst untersuchten Zählrohre sind in Wasserstoffgas untersucht. Das Gas war sorgfältig gereinigt. Als Material des Rohres diente Kupfer oder Eisen, der Zentraldraht war aus Wolfram. Die Metallteile waren alle entgast. Eine Messungsreihe mit einem Eisenzählrohr ist in Fig. 6 wiedergegeben[1]). Der Radius des Zylinders war 0,65 cm. Die bei variiertem Druck beobachteten Anfangsspannungen sind als Punkte aufgetragen. Abszisse ist die Anfangsspannung, Ordinate ist der Druck. Es sind die Anfangsspannungen bei vier Werten des Drahtradius

[1]) Ich verdanke Herrn cand. ing. Henning diese sorgfältig ausgeführten Messungen.

bestimmt. Die Werte des Drahtradius r_i sind in der Figur angegeben. Die Kurven sind nach einer in 12. zu besprechenden Formel berechnet.

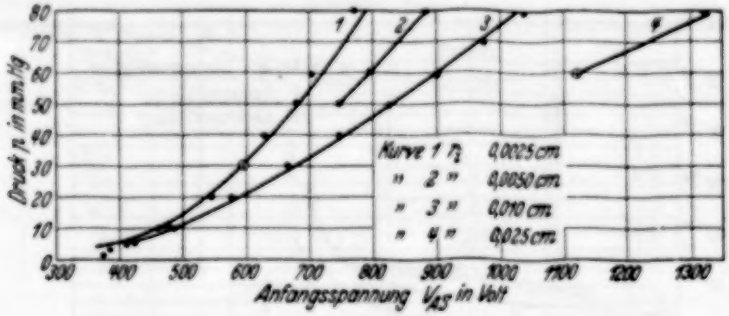


Fig. 6.

Der Fehler der Messungen ist $\pm$ 10 Volt. Merkwürdigerweise schließen sich Messungen bei Kupferrohren nahe an die Messungen von Eisenrohren an.

Eine besonders genaue Meßreihe der Druckabhängigkeit der Anfangsspannung mit einer Genauigkeit von $\pm$ 1 Volt ist in Fig. 7 wiedergegeben. Die Anfangsspannung fällt bis zu einem Minimum bei einem Druck, wo der Abstand vom Zylinder bis zur Drahtoberfläche nur 20- bis 30mal so groß wie die freie Elektronenweglänge ist, und steigt dann bei noch kleineren Drucken wieder an.

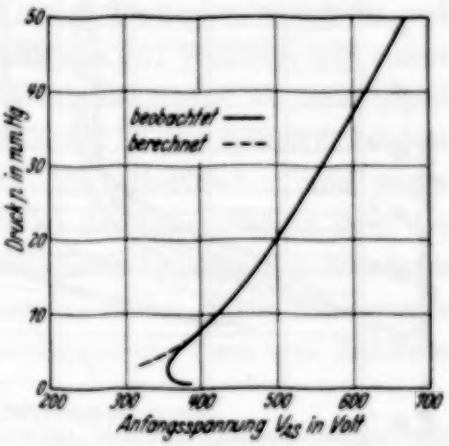


Fig. 7.

8. Mit großen Lichtintensitäten kann man, wie schon in der Fig. 5 angedeutet ist, einen schwachen Strom unterhalb der Anfangsspannung beobachten. Dieser Strom ist von der Lichtintensität abhängig, und bei den verfügbaren Lichtintensitäten war die Stromstärke immer viel kleiner als die der Koronaentladung.

Diese Entladungsform ist typisch unselbständig, und wir werden sie als „gasverstärkten Photostrom" bezeichnen. Fig. 8 zeigt den stetigen Verlauf der Charakteristik von dem Gebiete der Koronaentladung über die lichtstabilisierte Koronaentladung in den gasverstärkten Photostrom. Die drei Gebiete sind mit A, B und C bzw. bezeichnet. Als Ordinate ist, um eine übersichtliche Darstellung zu bekommen, der Logarithmus der Stromstärke aufgetragen. Im Gebiete C sind zwei Kurven 1 und 2 gezeichnet; die eingestrahlte Lichtintensität war bei der Kurve 2 kleiner (29%) als bei 1.

Innerhalb weiter Grenzen hat sich die Stromstärke des gasverstärkten Photostromes als genau proportional der Lichtintensität erwiesen.

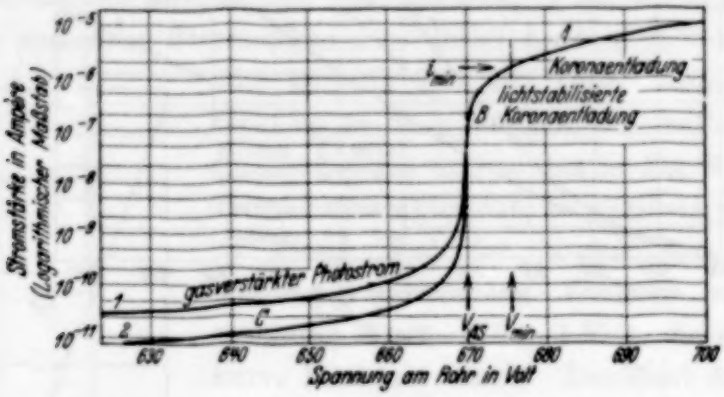


Fig. 8.

Die Charakteristik kann man, wenn die Lichtintensität genügt, bis zu kleinen Spannungen hin verfolgen. In Fig. 9 sind die Charakteristiken unterhalb der Anfangsspannung dargestellt, und zwar bei verschiedenen Drucken. Die Kurven zeigen eine sehr charakteristische Druckabhängigkeit. Bei abnehmendem Druck nähert sich die Anfangsspannung V_{AS}, wie in 7. erwähnt, einem Minimumwert, um dann wieder zu wachsen. Die Charakteristiken des gasverstärkten Photostromes verschieben sich mit der Anfangsspannung, und nachdem der Minimumwert von V_{AS} erreicht ist, gehen sie allmählich in eine Horizontale hinüber. Fig. 9 oben zeigt diese Verschiebung im Druckbereich von 66 bis 0,4 mm Hg und Fig. 9 unten im Bereich von 0,4 bis 0,001 mm Hg. Das Gas im Zählrohr ist reiner Wasser-

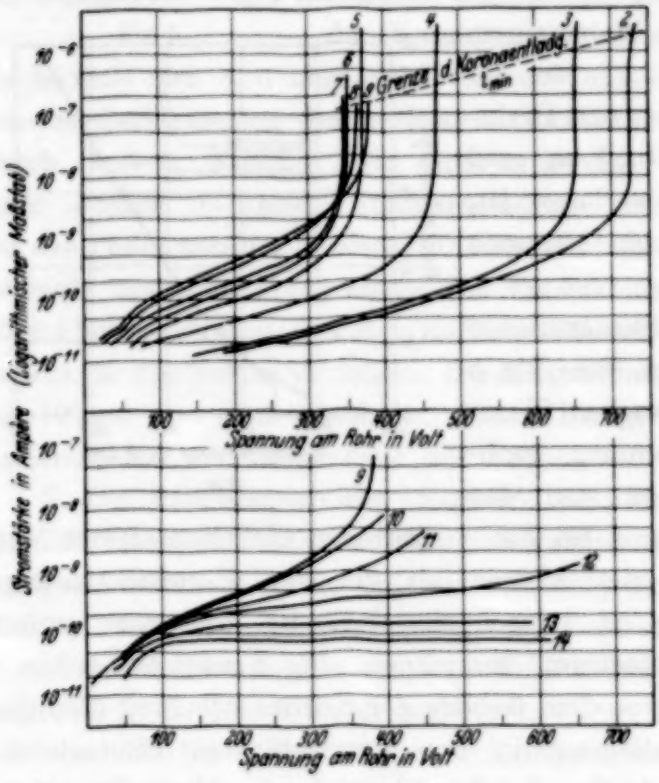


Fig. 9.

stoff. Tabelle 1 enthält die den verschiedenen Kurven entsprechenden Druckwerte.

Tabelle 1.

Kurve	Druck mm Hg	Kurve	Druck mm Hg	Kurve	Druck mm Hg
2	66	7	2,0	11	0,14
3	49	8	0,7	12	0,085
4	16,7	9	0,41	13	0,031
5	5,4	10	0,25	14	0,001
6	3,4				

Die Grenze der normalen Koronaentladung, i_{min}, die auch eine Druckabhängigkeit zeigt, ist in Fig. 9 eingetragen. Das Rohr hat bis zu einem Druck von etwa 0,4 mm Hg herunter deutliche Zähleigenschaften. Bei den Drucken, wo ein steiler Anstieg der Charakteristiken fehlt, findet man keine Zähleigenschaften. Je länger der Anstieg ist, desto günstiger sind die Bedingungen für eine geeignete Zählkurve.

Die Kurven Fig. 9 sind unter folgenden Versuchsbedingungen gewonnen: Das Zählrohr war ein Kupferzylinder mit einem Radius $r_a = 0{,}5$ cm und einer Länge von 1,5 cm. Der zentrale Draht war aus Wolfram mit einem Radius $r_i = 0{,}005$ cm. Die Oberflächen waren sorgfältig abgeschmirgelt und entgast. Die Bestrahlung der Innenfläche des Kupferzylinders erfolgte durch ein Loch von 0,3 cm Durchmesser. Die Oberflächen sind gegen sichtbares Licht nicht empfindlich; deshalb ist das Glasgefäß, in dem das Zählrohr sich befindet, mit einem ultraviolettdurchlässigen, dünnwandigen Glasfenster versehen. Die bei sämtlichen Charakteristiken in Fig. 9 konstante Beleuchtung wurde mit einer Heraeus-Quarzlampe, die 7 cm vom Zählrohr entfernt war, erzeugt.

9. Die Kurve 14 in Fig. 9 stellt die reine Photoelektronenentladung im Vakuum dar. Ihr horizontaler Teil stellt den Sättigungsstrom dar, und gibt die Gesamtzahl der Elektronen, die aus der Kupferoberfläche unter der direkten Wirkung der einfallenden Strahlung ausgelöst werden. Bei höherem Druck wird dieser Strom zunächst durch die Vorgänge im Gas verstärkt. Die Frage, ob die Lichtempfindlichkeit der Oberfläche im Hochvakuum, wie man sie aus Kurve 14 findet, denselben Wert hat wie im gasgefüllten Zählrohr, läßt sich mit Sicherheit nicht beantworten. Die Versuche, die den Kurven Fig. 9 zugrunde liegen, sind alle innerhalb kürzester Zeit gewonnen, und Kontrollversuche vor und nach einem Versuch mit hohem Gasdruck haben keine erhebliche Änderung der Lichtempfindlichkeit im Vakuum nachweisen können. Es ist daher sehr wahrscheinlich,

daß die Lichtempfindlichkeit der Kupferoberfläche bei sämtlichen Versuchen in Fig. 9 konstant war. Andererseits kann man nach Veränderung des Druckes immer eine langsame Änderung der Lichtempfindlichkeit, die sich stunden- bis tagelang fortsetzt, beobachten.

Unter der Annahme, daß in kurzdauernden Versuchen die Lichtempfindlichkeit konstant bleibt, kann man die Zahl der Photoelektronen pro Stromstoß im Zählbereich experimentell bestimmen. Nachdem der Photoelektronenstrom im Vakuum bei einer gewissen Einstrahlung E bestimmt ist, wird die Einstrahlung geschwächt und das Zählrohr mit Gas gefüllt. Zur Messung der Abschwächung fanden Drahtnetze bekannter Durchlässigkeit Verwendung, sowie die Tatsache, daß der Strom sich im Gebiet C (Fig. 8) der Lichtintensität proportional verändere. Die Abschwächung wurde teils berechnet, teils gemessen, wodurch eine gegenseitige Kontrolle geübt werden konnte. Es wurde z. B. gefunden, daß unter der Einstrahlung E der Photoelektronenstrom im Vakuum $0{,}2 \cdot 10^{-10}$ Amp. betrug und nach Abschwächung der Einstrahlung auf $1{,}25 \cdot 10^{-7}\,E$ war mit demselben Rohr, jetzt gasgefüllt, am horizontalen Zählbereich (vgl. Fig. 2) die Zahl der Stromstöße pro Sekunde $n = 5$. Das heißt, daß ein Photoelektronenstrom von $5 \cdot 10^{-19}$ Amp. einem Stromstoß pro Sekunde im Zählrohr entspricht. Wenn man aber bedenkt, daß 10^{-19} Amp. ein Elektronentransport von 0,6 Elektronen pro Sekunde entspricht, dann kommt nach dieser Messung auf drei Photoelektronen ein Stromstoß.

Der Unsicherheit und der Annahmen wegen, die an dieser Bestimmung haften, darf man nur den Schluß ziehen, daß die Zahl der Stromstöße im Zählbereich von derselben Größenordnung ist, wie die Zahl der durch Einstrahlung ausgelösten Photoelektronen. Es ist aber nach dieser Messung sehr wahrscheinlich und auch innerhalb der Meßfehler möglich, daß pro Photoelektron je ein Stromstoß erfolgt[1]).

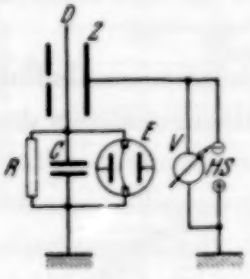


Fig. 10.

10. Der Mechanismus der Stromstöße kann mittels der Schaltung, die in Fig. 10 gezeigt ist, näher untersucht werden. Das Zählrohr ist mit seinem Zylinder Z direkt an die Hochspannungsquelle HS geschaltet. Die Spannung von HS kann mit dem Voltmeter V genau bestimmt werden. Der Zentraldraht D des Zählrohrs kann nach einer Aufladung durch den hochohmigen Widerstand R wieder entladen werden. Das Einfadenelektro-

[1]) Vgl. K. W. Hausser u. K. H. Kreucher, ZS. f. techn. Phys. **15**, 20, 1934.

meter E, welches geeicht ist, dient zur Messung der Spannung an dem Draht D. Durch den Kondensator C kann man die Kapazität von dem System Draht—Elektrometer beliebig verändern.

Wenn der Widerstand R außerordentlich groß ist, $R = \infty$, kann man, bei schwacher Einstrahlung (Stoßzahl n klein), die Aufladung von C durch die Einzelstöße messend verfolgen. Es zeigt sich, daß unabhängig von der Größe von C (von 10 bis 2000 cm) die Aufladung von C in *einem* Stromstoß erfolgt, bis die Spannung am Rohr gleich der minimalen Spannung V_{min} ist. Nach diesem ersten großen Stromstoß folgen weitere kleine Stöße, bis die Spannung am Rohr zuletzt gleich der Anfangsspannung V_{AS} wird. Schematisch ist die Aufladung von dem Kondensator C in Fig. 11 dar-

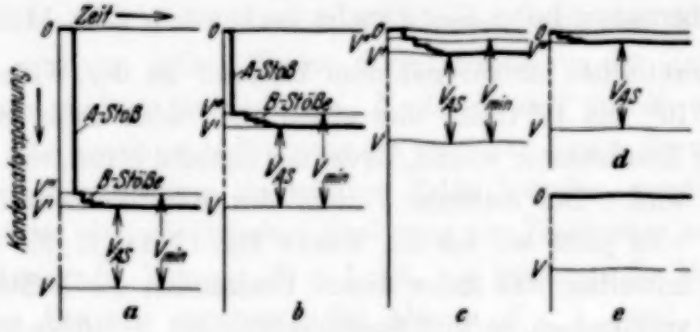


Fig. 11.

gestellt. Anfangs ist die Spannung von C und D gleich 0, während Z die negative Spannung V hat. Der erste Stromstoß bringt die Spannung des Kondensators bis zum Wert V'', wo $V - V'' = V_{min}$ ist. Die Beobachtungen bestätigen diese Gleichung, wenn die Spannung V der Hochspannung variiert wird. Die weiteren Stromstöße bringen die Spannung von C bis zum Werte V', wo $V - V' = V_{AS}$ ist. Die Spannung am Rohr ist in der Figur durch den Abstand der Kurve von der Linie V dargestellt. Als Beispiel sei erwähnt, daß bei einem Zählrohr die Anfangsspannung $V_{AS} = 644$ Volt und die minimale Spannung $V_{min} = 650$ Volt waren. Die in Fig. 11a, b und c gezeigten Fälle würden dann Werten der Hochspannung V von etwa 740, 695 und 654 Volt entsprechen. Besonders zu bemerken ist, daß eine Aufladung des Kondensators bis über $V' = V - V_{AS}$ selbst nach mehreren 100 Stößen niemals beobachtet wurde, trotzdem solche Aufladungen in diesen Versuchen besonders deutlich zum Vorschein kommen müßten. Die von anderen Autoren (z. B. Medicus, l. c.) beobachteten „Überausschläge" dürften vielleicht von Überschlägen außerhalb des zylindrischen Rohres herrühren.

Aus der Tatsache, daß die Spannung $V - V''$ gleich der Spannung V_{min} ist, darf man den Schluß ziehen, daß ein irgendwie eingeleiteter Stromstoß als eine Koronaentladung so lange brennt, bis die Spannung am Rohr zu klein wird, und die Stromstärke unter i_{min} sinkt. Wir werden diese Art von Stromstößen „*A-Stöße*" nennen. Ist die Spannung am Rohr schon V_{min}, dann wird weitere Einstrahlung nur kleinere Stromstöße, die bald wieder abreißen, auslösen können, bis die Spannung am Rohr die Anfangsspannung erreicht. Diese Art von Stromstößen, die viel kleiner sind als die *A*-Stöße, werden wir als „*B-Stöße*" bezeichnen.

Wenn die Spannung der Hochspannungsquelle, V, kleiner als V_{min}, aber größer als V_{AS} ist, wird der Fall Fig. 11 d eintreten. Es werden nur *B*-Stöße beobachtet. Ist schließlich V auch kleiner als V_{AS}, werden selbstverständlich überhaupt keine Stöße mehr vorkommen (Fig. 11 e).

Bei der praktischen Arbeit mit dem Zählrohr ist der Widerstand R (Fig. 10) etwa 10^{10} bis 10^{8} Ohm, und schon nach dem ersten Stromstoß entlädt sich der Kondensator wieder, bevor der nächste Stromstoß ausgelöst wird. Der zeitliche Verlauf der Kondensatoraufladungen wird jetzt so, wie ihn Kurve Fig. 12 zeigt. Es folgt unmittelbar, daß unter diesen Umständen die *B*-Stöße nicht vorkommen, es wird ausschließlich mit *A*-Stößen gearbeitet.

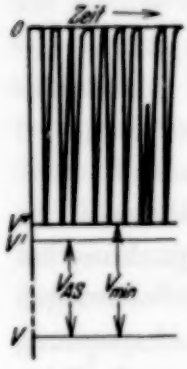


Fig. 10.

Kleine Werte von R ($< 10^{7}\ \Omega$) haben keine praktische Bedeutung, weil der Zählbereich zu eng wird. Wie die Gleichung in 3. zeigt, ist unter diesen Umständen die Koronaentladung schon wenige Volt (10 bis 20 Volt) über der Anfangsspannung möglich.

Der Kondensator C ist, wie erwähnt, variabel, und dadurch läßt sich der Unterschied zwischen den *A*- und *B*-Stößen deutlich zeigen. Im Grenzfall bestand die Kapazität C nur aus der Eigenkapazität des Zählrohres und der Zuleitungen (5 bis 20 cm). Da die *A*-Stöße die Spannung am Rohr von der höheren Spannung V der Hochspannungsquelle bis zum Werte V_{min} bringen, muß die in einem Stoß transportierte Elektrizitätsmenge von der Kapazität C abhängen. Wenn $R = \infty$, ist diese Elektrizitätsmenge direkt aus der Kapazität zu berechnen; es wurden *A*-Stöße von 700 bis $< 0{,}2$ elst. Einh. untersucht, und immer erfolgte der Elektrizitätstransport in *einem* Stoß. Die *B*-Stöße dagegen sind von der Größe der Kapazität C völlig unabhängig, und eine große Kapazität wird mit *B*-Stößen viel langsamer aufgeladen als eine kleine.

Das Abreißen der A- und B-Stöße muß dieselben Ursachen haben, und zwar erfolgt in beiden Fällen das Abreißen, weil die Spannung am Rohr sich im instabilen Gebiet der Koronacharakteristik befindet. Die A-Stöße bringen die Rohrspannung durch Aufladung des Zentraldrahtes in dieses Gebiet hinein, während die B-Stöße schon bei einer Rohrspannung innerhalb dieses Gebiets ausgelöst werden.

11. Die verschiedenen Teile der Charakteristik (vgl. 8.) kann man mit einfachen theoretischen Annahmen im Sinne der Townsendschen Theorie näher diskutieren. Sei N die Zahl der Elektronen, die pro Sekunde die Kathode verlassen, und wird aus jedem dieser Elektronen durch Stoßionisation im elektrischen Felde eine „Lawine" von q Elektronen gebildet, dann wird die Stromstärke $i = N \cdot q \cdot \varepsilon$, wo ε die Ladung des Elektrons ist. Werden von jeder Lawine α Photonen nach der Kathode zurückgestrahlt und von jedem Photon β Elektronen aus der Kathode neu ausgelöst, dann wird pro Sekunde eine „Nachlieferung" von $N \cdot \alpha \cdot \beta$ Elektronen erfolgen. Die ionisierende Wirkung der positiven Ionen, die vor der Kathode sich in einem schwachen elektrischen Felde befinden, werden wir, im Vergleich mit der photoelektrischen Auslösung von Elektronen aus der Kathode, vernachlässigen[1]). Wenn $\alpha \cdot \beta = 1$, ist, wie bekannt, die Möglichkeit eines dauernden Stromes gegeben. Ist aber $\alpha \cdot \beta < 1$, wird die eingeleitete Entladung bald wieder abreißen. Wird in diesem Falle durch äußere Einstrahlung eine zusätzliche Menge von Elektronen aus der Kathode geliefert, ist nochmals die Möglichkeit einer dauernden Entladung gegeben. Werden γ Photonen pro Sekunde eingestrahlt, und werden von jedem Photon β' Elektronen an der Kathode erzeugt, dann ist die zusätzliche Menge von Photoelektronen $\gamma\beta'$ pro Sekunde. Die Bedingung eines dauernden Stromes ist jetzt: $N \cdot \alpha \cdot \beta + \gamma \cdot \beta' = N$. Diese Gleichung enthält, wenn $\gamma \cdot \beta' = 0$, die Bedingung der selbständigen Entladung, und, wenn $\alpha \cdot \beta = 0$ ist, den Fall des reinen Photonenstromes im Vakuum, wo $i = \gamma \cdot \beta' \cdot \varepsilon$ ist. Bei dem gasverstärkten Photostrom ist also $1 > \alpha \cdot \beta > 0$ und $\gamma \cdot \beta' > 0$, und die Stromstärke wird $i = \dfrac{\gamma \cdot \beta' \cdot \varepsilon \cdot q}{1 - \alpha \cdot \beta}$.

Aus diesem Ausdruck ist zu erwarten, daß die Stromstärke mit der eingestrahlten Lichtintensität proportional ist. Daß dies eben der Fall bei dem gasverstärkten Photostrom ist, war schon in 8. erwähnt. Mit

[1]) Über die Rolle der kurzwelligen Strahlung im Zählrohr und über die Auslösung der Entladungen durch Photonen vgl. E. Greiner, ZS. f. Phys. **81**, 543, 1933; W. Christoph u. W. Hanle, Phys. ZS. **34**, 641, 1933.

wachsender Spannung wachsen sowohl q als $\alpha \cdot \beta$, und ein besonders starkes Anwachsen von i ist zu erwarten, wenn $\alpha \cdot \beta$ sich dem Wert 1 nähert. Deshalb wird bei der Anfangsspannung V_{AS} $\alpha \cdot \beta = 1$, wie es deutlich aus den Charakteristiken, z. B. in Fig. 8, hervorgeht.

Die Bedingung $\alpha \cdot \beta = 1$ ist eine notwendige Bedingung der selbständigen Dauerentladung. Die Versuche aber zeigen, daß es keine hinreichende Bedingung ist, weil die Entladungsform zunächst eine instabile ist. Erst bei V_{min}, die einige Volt größer ist als V_{AS}, wird die selbständige Entladung möglich[1]).

12. Die Anfangsspannung V_{AS} läßt sich in ihrer Abhängigkeit von dem Druck p und den Dimensionen des Zählrohres durch die folgende Formel darstellen:

$$V_{AS} \cdot \ln\left(\frac{k\,n}{p\,r_i} + 1\right) = U \cdot \ln\frac{r_a}{r_i}. \qquad (1)$$

r_a und r_i sind die Radien des Rohres Z bzw. des Drahtes D. k ($= 0{,}05$ cm · mm Hg) ist die freie Weglänge der Elektronen bei dem Druck 1, und U und n sind zwei Konstanten. Die in Fig. 6 eingetragenen Kurven sind mit Hilfe dieser Formel berechnet, und die Werte der Konstanten sind aus den mit ⊕ bezeichneten Messungen bestimmt. Die Übereinstimmung mit den Beobachtungen liegt innerhalb der Versuchsfehler. Die Kurven sind mit $n = 72$ und $U = 413$ Volt berechnet. Andere Versuchsreihen mit Zählrohren aus Eisen oder Kupfer haben immer ungefähr dieselbe Größe dieser Konstanten ergeben.

Die Formel (1) wurde mit Hilfe einer Art Ähnlichkeitsbetrachtung abgeleitet. Die Forderung wird aufgestellt, daß bei der Anfangsspannung V_{AS} die Spannung in einem Abstand von n freien Elektronenweglängen von der Drahtoberfläche den Wert U haben soll. U und n sind zunächst unbekannte, aber bei Variation von dem Druck und den Dimensionen konstante Größen. Das elektrische Feld im Zählrohr ist axialsymmetrisch, und in einem Punkt P im Abstand r von der Achse entfernt ist die Feldstärke $F = \dfrac{V}{r\,(\ln r_a - \ln r_i)}$, wenn V die Spannung am Rohr ist. Ist das Potential des Drahtes gleich 0, so wird die Spannung im Punkt P: $V_r = V\,\dfrac{\ln r - \ln r_i}{\ln r_a - \ln r_i}$. Die freie Weglänge der Elektronen im Gas ist $\lambda_e = k/p$, wo p den Druck und k die Weglänge bei dem Druck 1 bedeuten. Der Abstand von der Oberfläche des Drahtes bis zu dem Punkt P läßt sich durch die Zahl n der freien Elektronenweglängen ausdrücken, indem $k \cdot n = (r - r_i) \cdot p$. Wird

[1]) Vgl. hierzu A. v. Hippel, ZS. f. Phys. **80**, 19, 1933.

dann der obigen Forderung gemäß $V_r = U$ gesetzt und r eliminiert, folgt Formel (1).

Die Übereinstimmung der Formel mit den Versuchen zeigt also, daß bei der Anfangsspannung immer eine Zone von etwa 70 freien Elektronenweglängen den Draht umgibt, in der die Elektronen die Spannung von etwa 400 Volt durchlaufen müssen, bevor sie an die Drahtoberfläche stoßen.

Auf ihrem Weg nach dem Draht durchlaufen die Elektronen zuerst in der Nähe des Rohres (der Kathode) sehr kleine Felder, wo die Möglichkeit einer Anregung oder Ionisation der Gasmoleküle verschwindend klein ist. In einem Zählrohr von gewöhnlichen Dimensionen ($r_a = 0{,}5$ cm, $r_i = 0{,}005$ cm, $p = 50$ mm Hg, H_2-Gas) ist bei der Anfangsspannung (etwa 650 Volt) die Spannung hier pro λ_e nur von der Größenordnung 0,3 Volt. Die Feldstärke ist umgekehrt proportional dem Radius, und an der Grenze der oben erwähnten Zone durchlaufen die Elektronen pro λ_e schon 1 bis 3 Volt. An der Drahtoberfläche, besonders wenn dünne Drähte verwendet werden, steigt die Feldstärke sehr stark an; im obigen Beispiel wird es Spannungen pro λ_e bis zu 30 Volt geben. Die Elektronen können also dicht vor der Drahtoberfläche erhebliche Geschwindigkeiten bekommen, besonders wenn man bedenkt, daß sicher nur ein Bruchteil aller Stöße unelastisch verläuft.

Wir haben schon gesehen, daß bei der Anfangsspannung $\alpha \cdot \beta = 1$ ist. Diese Gleichung wird im allgemeinen erfüllt, wenn 1. genügend viele Elektronen die Gasmoleküle anregen können, damit genügend viele Photonen rückgestrahlt werden; und 2., daß diese Photonen die Kathodenoberfläche photoelektrisch anregen können, damit β nicht zu klein wird. Selbstverständlich sind die Photonen von verschiedener Größe, und die Gleichung sollte vielmehr heißen: $\Sigma \alpha \cdot \beta = 1$, summiert über sämtliche Photonenarten in der Strahlung.

Die beiden extremen Fälle, daß ein Elektron eine gewisse Spannung auf einer Strecke, die sehr vielen freien Weglängen entspricht, durchläuft, und daß ein Elektron dieselbe Spannung auf wenigen freien Weglängen durchläuft, sind beide ungünstig für die Erfüllung der Bedingung $\alpha \cdot \beta = 1$. Im ersten Fall würde vielleicht gar keine Ionisation eintreten, oder die rückgestrahlten Photonen zu klein (langwellig) sein, und im zweiten Fall würde die Zahl der rückgestrahlten Photonen nicht ausreichen, um $\alpha \cdot \beta = 1$ zu machen. Es wird also nicht nur verlangt, daß die Elektronen eine gewisse Spannung durchlaufen, sondern auch, daß diese Spannung sich über eine gewisse Zahl freier Weglängen verteilt. Die erwähnte Übereinstimmung zwischen Formel (1) und den Versuchen scheint darauf zu deuten, daß diese

Forderungen bei der benutzten Elektrodenanordnung erfüllt sind, wenn auf etwa 70 freie Weglängen eine Spannung von etwa 400 Volt verteilt ist, obwohl dies augenblicklich nicht näher begründet werden kann.

Die Formel (1) verliert ihre Gültigkeit, wenn der Radius der Zone größer als der Radius des Rohres wird. Das ist der Fall bei Drucken unterhalb 7 mm Hg in den Versuchen Fig. 6 und 7, die deutlich die großen Abweichungen, die bei kleinen Drucken auftreten, zeigen. Die bei diesen Drucken stattfindende Begrenzung der Zone kann durch anomal große Anfangsspannungen kompensiert werden, wie zu erwarten ist, weil ein kleines α natürlich durch ein größeres β innerhalb gewisser Grenzen kompensiert werden kann.

13. Bei der Anfangsspannung sollte man zunächst erwarten, daß die Stromstärke unendlich wird, weil hier $\alpha \cdot \beta = 1$ ist. Die positiven Ionen jedoch, die in der Nähe des Drahtes gebildet werden und von der Feldstärke nach der Kathode hinübergezogen werden, sind die Träger einer Raumladung, die die Feldstärke im Rohr herabsetzt und so eine Strombegrenzung verursacht.

Die Geschwindigkeit, mit der sich die positiven Ionen bewegen, ist der Feldstärke proportional und also dem Radius umgekehrt proportional. Die räumliche Dichte der Raumladung ist deshalb als konstant anzunehmen. Innerhalb eines Zylinders mit dem Radius r ist dann pro Zentimeter Länge eine positive Ladung $q = q_0 + \pi q' r^2$, wo q' die Dichte der Raumladung bedeutet, und q_0 die positive Ladung des Zentraldrahtes ist. Die Feldstärke F im Punkt P in dem Abstand r von der Achse wird

$$F = \frac{V - \pi q' (r_a^2 - r_i^2)}{r (\ln r_a - \ln r_i)} + 2 \pi q' r,$$

wo V die Spannung am Rohr ist. Die Spannung V_r im Punkt P wird jetzt

$$V_r = (V - \pi q' (r_a^2 - r_i^2)) \frac{\ln r - \ln r_i}{\ln r_a - \ln r_i} + \pi q' (r^2 - r_i^2).$$

Durch die Raumladung wird die Spannung V_r kleiner als im raumladungsfreien Rohr, wie ein Vergleich mit der entsprechenden Formel in 12. zeigt. Wenn der Dauerstrom der Koronaentladung läuft, hat sich die Feldverteilung im Rohr so eingestellt, daß $\alpha \cdot \beta = 1$ ist. Wir machen deshalb die Annahme, daß im veränderten Feld dieselben Bedingungen wie in 12. erfüllt sein sollen, d. h. wir verlangen wieder, daß in einer Zone von n freien Elektronenweglängen vor der Drahtoberfläche der Spannungs-

abfall U Volt bestehen soll. Mit dieser Forderung: $V_r = U$ bei $r = \frac{kn}{p} + r_i$ wird die obige Gleichung:

$$U = (V - \pi q' (r_a^2 - r_i^2)) \frac{\ln\left(\frac{kn}{p r_i} + 1\right)}{\ln r_a - \ln r_i} \tag{2}$$

oder mit Hilfe von (1) in 12.:

$$V_{AS} = V - \pi q' r_a^2, \tag{3}$$

unter Vernachlässigung der Glieder, die bei gewöhnlichen Drucken und Dimensionen klein sind. Aus (3) kann man, unter der weiteren Annahme, daß die Raumladungsdichte q' der Stromstärke i proportional ist, einen Ausdruck der Koronacharakteristik ableiten. Falls $i \cdot K = \pi \cdot q' \cdot r_a^2$ ist, folgt

$$V - V_{AS} = i \cdot K. \tag{4}$$

K ist also eine Konstante, die von den Dimensionen und dem Druck abhängt. V und i sind die der Charakteristik entsprechenden Spannungen und Stromstärken. Die geradlinige Charakteristik, die in 3. bei kleinen Stromstärken gefunden wurde, zeigt die Gültigkeit der Formel (4). Aus den experimentellen Werten von K läßt sich die Dichte q' der Raumladung bestimmen. Bei dem schon früher erwähnten Zählrohr gewöhnlicher Dimension wird bei $i = 2\ \mu A$ eine Raumladung pro Zentimeter Länge des Rohres gleich $\pi q' r_a^2 = 0{,}025$ elst. Einh. gefunden, die über den Gasraum gleichmäßig verteilt ist. Diese Elektrizitätsmenge ist klein gegenüber den pro Stromstoß getragenen Elektrizitätsmengen (vgl. 10.). Die an dem Draht D und dem Kondensator C (Fig. 10) vorhandenen Ladungen reichen also aus, um die Raumladung einer normalen Koronaentladung zu bilden. Durch diese Tatsache wird die Anschauung über den Mechanismus der Stromstöße in 10. wesentlich gestützt. Es darf wohl kaum hinzugefügt werden, daß die von der Raumladung herrührenden Feldveränderungen nur sehr klein sind.

14. Das Phänomen des Zählens ist also darauf zurückgeführt, daß es einen instabilen Teil der Koronacharakteristik gibt. Die Untersuchung dieser Entladungsform wird in einer weiteren Arbeit folgen. Vorläufig kann diese Entladungsform durch die Einführung der mittleren Lebensdauer der Entladung beschrieben werden. Wenn eine Entladung t sec nach der Zündung wieder abreißt und die Spannung am Rohr während der Entladung konstant ist, so soll der Mittelwert von t als die mittlere Lebens-

dauer t_m definiert werden. Unterhalb V_{AS} ist $t_m = 0$, und oberhalb V_{min} ist $t_m = \infty$. Aus der Größe der B-Stöße kann man t_m berechnen, und nach den vorläufigen Messungen scheint t_m zwischen V_{AS} und V_{min} exponentiell anzuwachsen.

15. Wie in 2. bereits erwähnt wurde, steigt die Zählkurve nach dem horizontalen Teil wieder stark an. Dieses Anwachsen wird nicht nur bei der Einstrahlung von Licht oder γ-Strahlen beobachtet, sondern auch im Dunkeln, und der Anstieg der Zählkurven ist unabhängig von der Intensität der Strahlung. Der horizontale Teil der Dunkelkurve, die ja von der Höhenstrahlung hervorgerufen wird, entspricht bei gewöhnlichen Zählrohren etwa $n = 0{,}05$ Stößen pro Sekunde (vgl. den Bereich zwischen 700 und 1000 Volt in Fig. 2, Kurve D). Bei diesen Zählrohren können oberhalb 1000 Volt Werte des Dunkeleffektes beobachtet werden, die unter Umständen 100mal größer als der normale Wert sind. Dieses Anwachsen ist nicht etwa immer dadurch hervorgerufen, daß man nahe an der oberen Grenze des Zählbereichs arbeitet; auch in dem Falle, wo der Zählbereich eine Länge von mehreren tausend Volt hat, wird das Anwachsen der Stoßzahl oberhalb 1000 bis 1500 Volt beobachtet.

Tabelle 2.

Spannung V Volt	Überspannung $V - V_{AS}$ Volt	Stoßzahl n		
		im Dunkeln	mit Licht	Licht—Dunkel
1000	300	0,07	2,70	2,63
1100	400	0,07	2,96	2,89
1200	500	0,08	2,96	2,88
1500	800	0,54	3,44	2,90

In der Tabelle 2 ist die Zahl n der Stöße im Dunkeln und bei schwacher Belichtung als Funktion der Spannung V gegeben. Die „Überspannung" ist die Differenz $V - V_{AS}$. Trotz des Anwachsens des Dunkeleffektes bleibt die Differenz zwischen den Stoßzahlen im Licht und im Dunkeln, die die Wirkung des eingestrahlten Lichtes darstellt, konstant.

Eine ähnliche „Empfindlichkeits"-Erhöhung wird auch nach einer Dauerentladung beobachtet. Nach einer solchen Entladung ist die „Empfindlichkeit" des Zählrohres immer vergrößert, und erst allmählich kehrt das Zählrohr zu seiner ursprünglichen „Empfindlichkeit" zurück. Wie lange dies dauert, hängt von der Zeitdauer und der Stromstärke des Dauerstromes ab. Die erhöhte „Empfindlichkeit" kann mehrere Minuten bis

mehrere Stunden andauern. Es handelt sich hier nicht um eine „Empfindlichkeits"-Erhöhung im gewöhnlichen Sinne; es scheint nach den vorläufigen Versuchen, daß sich das Zählrohr nach dem Durchgang größerer Elektrizitätsmengen in einem selbsterregenden Zustand befindet. Die Wirkungen der Einstrahlung überlagern sich dann dieser „Eigenerregung" (vgl. auch Medicus, l. c.).

Man kann bei größeren Überspannungen eine Eigenerregung aus ähnlichen Gründen erwarten, weil die Größe der A-Stromstöße mit der Überspannung wächst. Aus Tabelle 2 sieht man z. B., daß man bei 1500 Volt eine Eigenerregung des Rohres von der Größe $n = 0{,}5$ hat.

In gleicher Richtung gehen einige Versuche über Einzelstöße mit der Schaltung Fig. 10. Sind die A-Stöße sehr groß (z. B. bei Überspannungen > 100 Volt, wenn $C = 2000$ cm), dann beobachtet man, wie die Stoßzahl n unter konstanten äußeren Bedingungen, z. B. im Dunkeln, mit der Zeit sehr stark anwächst; nach jedem Stromstoß folgt der nächste in immer kürzeren Abständen, und die Zahl n kann innerhalb von 1 Minute von 0,1 bis 10 wachsen. Jeder Stromstoß ruft eine Eigenerregung hervor, und weil diese Eigenerregung nicht sofort abklingt, können die selbsterregenden Wirkungen der Einzelstöße sich überlagern, und das Zählrohr wird dadurch allmählich in einen hocherregten Zustand gebracht. Nach einer solchen „Erregung" des Rohres ist auch bei kleinen Überspannungen die Zahl n anomal groß; aber nach kurzer Zeit (einige Minuten) können wieder normale Werte der Stoßzahl n beobachtet werden. Je länger diese Erregung gedauert hat, und je größer die Elektrizitätsmengen pro Stoß sind, desto länger dauert es, bevor die normale Stoßzahl bei kleineren Spannungen wieder beobachtet wird.

Die Eigenerregung scheint bei normaler Arbeit mit dem Zählrohr keine Rolle zu spielen. Bei extremen Bedingungen, z. B. wenn die Überspannung groß ist oder wenn n sehr groß ist, und besonders wenn man am oberen Ende des Zählbereichs arbeitet, werden oft durch die Eigenerregung anomal große Stoßzahlen vorkommen, die die Messungen sehr stören können.

16. *Zusammenfassung.* Im Zählrohr gibt es folgende voneinander deutlich getrennte Entladungsformen. Unterhalb der Anfangsspannung: der *Photostrom* im Vakuum bei Einstrahlung, und der *gasverstärkte Photostrom* bei Gasfüllung und Einstrahlung. Oberhalb der Anfangsspannung: die *Koronaentladung* bei kleinen Stromstärken; bei größeren Stromstärken zündet sich die *Glimmentladung*.

Die Charakteristik der Koronaentladung zerfällt in zwei Teile: den stabilen und, unterhalb einer bestimmten Stromstärke, den instabilen Teil. Im instabilen Gebiete kann die instabile Koronaentladung stabilisiert werden durch Einstrahlung von Licht, und man bekommt die *lichtstabilisierte Koronaentladung* als Dauerentladung.

Das *Zählphänomen* im Zählrohr oberhalb der Anfangsspannung ist dadurch bedingt, daß, obwohl die allgemeine Bedingung für einen „Durchschlag" erfüllt ist ($\alpha \cdot \beta = 1$), die Entladungsform (hier Koronaentladung) zunächst eine *instabile* wird, weil die Bedingung für eine stabile Entladung erst bei einer gewissen Überspannung erfüllt ist. Der von einem Photoelektron eingeleitete Stromstoß brennt so lange als stabile Koronaentladung, bis die Rohrspannung in den instabilen Teil der Koronacharakteristik kommt, wo dann das Abreißen erfolgt. Das Abreißen der Entladung im instabilen Gebiet scheint ein statistisches Phänomen zu sein. Die Grenze zwischen der instabilen und der stabilen Koronaentladung bestimmt die Größe des Zählbereiches des Zählrohres. Die Druckabhängigkeit der Anfangsspannung und des gasverstärkten Photostromes wurde untersucht und im Anschluß daran eine theoretische Deutung der Versuche gegeben.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Dr. G. Hertz für sein freundliches Interesse und wertvolle Ratschläge meinen besten Dank aussprechen.

Berlin-Charlottenburg, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Juni 1934.

Verschiebung von hohen Serienlinien des Natriums und Kaliums durch Fremdgase, Berechnung der Wirkungsquerschnitte von Edelgasen gegen sehr langsame Elektronen.

Von **Chr. Füchtbauer, P. Schulz** und **A. F. Brandt** in Rostock.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juni 1934.)

Die Lage der Maxima durch Fremdgase verschobener Linien kann am Schlitten des lichtelektrischen Photometers selbst bei starker Verbreiterung genau gemessen werden. Wir untersuchten die Verschiebung der Linien von $1s - 9p$ bis $1s - 22p$ bzw. $26p$ durch *Helium, Neon, Argon und Stickstoff.* Für hohe Serienlinien wird ein konstanter Grenzwert der Verschiebung erreicht, der nicht vom absorbierenden Alkali (Kalium und Natrium), sondern nur vom Störgas abhängt. Die Grenzwerte der Verschiebung gestatten nach einer Theorie von Fermi die Berechnung der Grenzwerte des Wirkungsquerschnitts des Störgases gegen Elektronen verschwindender Geschwindigkeit. *Sie stimmen vollkommen* mit den von Wahlin *elektrisch bei* 0,03 *Volt gemessenen Werten des Heliums und Argons überein*, bei Neon wird der abnorm kleine Wirkungsquerschnitt neu berechnet. *Der Verlauf der Verschiebung für die ganze Serie* wird durch Kurven dargestellt, diese zeigen für Helium und Neon ein Maximum der Violettverschiebung.

Bei der Messung der Verschiebung von Cäsiumlinien hatte sich ergeben[1]), daß die Verschiebung für Argon nach Rot geht und bei höheren Seriengliedern immer größer wird, daß dagegen die anderen Gase (He, Ne, N_2) nur bei ganz niederen Gliedern Rotverschiebung bewirken, bei höheren aber *eine wachsende Verschiebung nach Violett.* Nun war in der Rostocker Habilitationsschrift von F. Waibel[2]), in der die Verbreiterung durch Cäsiumdampf behandelt wird, mitgeteilt, daß die hohen Serienlinien nicht etwa völlig diffus werden, sondern daß man gegen das Serienende hin einen konstanten Grenzwert der Halbwertsbreite erhält. Deshalb muß auch die Verschiebung der durch Fremdgas gestörten hohen Serienlinien gut meßbar sein. Als unsere Versuche über die hohen Serienglieder von Kalium- und Natriumdampf abgeschlossen waren, erschien eine Arbeit von E. Amaldi und E. Segrè[3]) über den gleichen Gegenstand, in der die Gleichheit des Effektes für Kalium und Natrium festgestellt wird. Gleichzeitig entwickelte Fermi[4]) auf ganz neuer Grundlage die Theorie der Ver-

[1]) Chr. Füchtbauer u. F. Gössler, ZS. f. Phys. **87**, 89, 1933; F. Gössler u. H. E. Kundt, ebenda **89**, 63, 1934. — [2]) F. Waibel, ebenda **53**, 459, 1929. — [3]) E. Amaldi u. E. Segrè, Cim. **11**, 145, 1934. — [4]) E. Fermi, ebenda **11**, 157, 1934.

schiebung der höchsten Serienglieder. Er zeigte, daß die Verschiebung mit dem Wirkungsquerschnitt des Störgases und der Dielektrizitätskonstanten zusammenhängt.

Aus unseren Messungen ergibt sich nun der Wirkungsquerschnitt für Argon zu 25,2. Wahlin[1]) fand mit einer elektrischen Methode aus der freien Weglänge der Elektronen den Wirkungsquerschnitt 26,0. Für Helium fanden wir 15,5 (Wahlin 15,3). Die Übereinstimmung ist also eine vollkommene, und es können die schwierig meßbaren Wirkungsquerschnitte gegenüber sehr langsamen Elektronen jetzt aus den spektroskopischen Messungen leicht nach der Theorie von Fermi berechnet werden.

Versuchsanordnung.

Die Absorptionsrohre waren Stahlrohre von 25 bzw. 23 mm innerem Durchmesser und 160 cm Länge. Die Enden waren durch Quarzplatten verschlossen, von denen wassergekühlte Verschlußkappen Wärme und Alkalidämpfe fernhielten. Beim Natrium diente als kontinuierliche Lichtquelle eine Wasserstofflampe mit einem Druck von 2 mm, die durch eine kondensierte Entladung von 800 Perioden zur Emission eines sehr hellen Kontinuums angeregt wurde. Sie wurde abgebildet ins Innere eines Absorptionsrohres, das in einem Ofen von 130 cm Länge lag. Die Enden des Ofens wurden durch eine besondere Wicklung so geheizt, daß das empfindliche Thermoelement Silber—Konstantan bis 10 cm vom Ende noch die gleiche Temperatur anzeigte. Da die Temperatur in die Dichteumrechnung eingeht, liegt hierin gegenüber anderen Anordnungen eine der Ursachen der genauen Resultate. Die große vom gesättigten Dampf erfüllte Rohrlänge gestattete die Anwendung verhältnismäßig niedriger Temperaturen. Das im Ofen liegende Bild der Lichtquelle wurde dann auf den Spalt des Spektrographen abgebildet.

Der Spektrograph hatte fünf Cornuprismen und Quarzlinsen $f = 125$ cm. Die Dispersion betrug im benutzten Gebiet 1,2 bis 1,5 Å/mm. Wegen der großen Verbreiterung der gestörten Linien kam Ausmessung mit dem Komparator nicht in Betracht, sondern wir maßen wie früher auf dem Plattentisch des *lichtelektrischen Photometers*, der durch eine Meßschraube fortbewegt wird, die Verschiebung, indem wir das Maximum des Galvanometerausschlages als Lage der Absorptionslinien einstellten. Zunächst wurde eine Aufnahme mit dem sehr wenig verschiebenden Neon bei

[1]) H. B. Wahlin, Phys. Rev. **37**, 260. 1931.

0,25 Atm. Druck[1]) gemacht, und der Abstand dieser „unverschobenen" Natriumlinien gegen eine scharfe Emissionslinie der Wasserstofflampe gemessen. Dann folgte eine gleiche Aufnahme mit dem störenden Gas, der Abstand von der nämlichen Emissionslinie wurde bestimmt. Die Differenzen sind die gesuchten Verschiebungen. (Eine Korrektur von 0,04 cm^{-1} für die „unverschobene" Neonlinie wurde aus dem Neonwert berechnet und angebracht, doch lag sie an der Fehlergrenze.) Natürlich erforderte die Aufnahme der verbreiterten und daher schwächeren Linien etwas höhere Temperatur als die unverschobene.

Beim Kalium verfuhr man ebenso, nur wurde ein Spektrograph von 300 cm Brennweite benutzt, der $2^1/_2$ Quarzprismen in Autokollimation hatte. Die Dispersion betrug 0,85 bis 1,08 Å/mm. Als kontinuierliche Lichtquelle diente hier eine Bogenlampe mit verkupferten Kohlen, welche mehrere scharfe Bezugslinien lieferte. Die Ausmessung gegen mehrere Bezugslinien ermöglichte eine Kontrolle der Genauigkeit.

Bemerkenswert war die Reinheit der von der Linde A.-G. zur Verfügung gestellten Edelgase. Die Verunreinigung betrug nach der Angabe sicher weniger als $^1/_2$%. Also störte sie auch bei Neon nicht, das wegen seiner extrem kleinen Verschiebung gegen Verunreinigungen sehr empfindlich ist.

Ergebnisse.

Die Messungen umfassen Linien von $1s - 9p$ bis $1s - 23p$ (in einem Falle bis $26p$). Die Tabellen geben die Verschiebungen in Å und in cm^{-1} für die angegebenen Drucke und Celsiustemperaturen. (Die Art der Verwertung siehe später.)

Die Tabellen 1, 2 und 3 enthalten die Verschiebung von Natrium durch Argon, Helium und Neon, Tabellen 4, 5 und 6 die Verschiebung von Kalium durch diese drei Gase. Und zwar sind die Werte die unmittelbaren Beobachtungszahlen ohne jede Umrechnung, Druck und Temperatur (in Celsiusgraden) sind überall angegeben. Zu starke Absorption würde die Linien zu breit und deshalb ungenau meßbar machen, doch kommt man mit zwei verschiedenen Temperaturen für die niedrigeren und die höheren Serienglieder aus. Die mittleren Linien sind vielfach auf beiden Platten gut meßbar und stimmen dann gut überein (nach Umrechnung auf gleichen Druck und Temperatur). Das zeigt die Überlegenheit der

[1]) Etwas Edelgas muß auch bei dieser Aufnahme im Stahlrohr sein, um zu verhindern, daß Metall (Dampfdruck hier etwa einige zehntel Millimeter) nach außen destilliert.

Ausmessung unter dem Photometer, denn mit dem Komparator würden die breiten Linien der tiefer absorbierten Platte viel schlechtere Werte liefern. Die Fehlergrenze dürfte etwa 3% betragen.

Tabelle 1.
Natrium-Argon (Rotverschiebung).

Linie	$\Delta\lambda$ Å	$\Delta\nu$ cm^{-1}	$\Delta\lambda$ Å	$\Delta\nu$ cm^{-1}
	$t = 405{,}8^0$; $p = 4{,}80$ Atm.			
$1s - 9p$	1,049	16,89	—	—
$1s - 10p$	1,056	17,24	—	—
$1s - 11p$	1,048	17,24	—	—
$1s - 12p$	1,060	17,60	—	—
$1s - 13p$	1,058	17,65	—	—
	$t = 471{,}1^0$; $p = 4{,}80$ Atm.		$t = 475^0$; $p = 4{,}90$ Atm.	
$1s - 14p$	0,964	16,13	0,980	16,40
$1s - 15p$	0,999	16,76	1,016	17,07
$1s - 16p$	0,990	16,69	1,024	17,28
$1s - 17p$			1,020	17,23
$1s - 18p$	1,013	17,18	1,020	17,26
$1s - 19p$	0,995	16,87	1,020	17,30
$1s - 20p$	0,988	16,79	1,000	17,00
$1s - 21p$	0,977	16,62		

Tabelle 2. Natrium-Helium (Violettverschiebung).

Linie	$\Delta\lambda$ Å	$\Delta\nu$ cm^{-1}
	$t = 352{,}7^0$; $p = 4{,}25$ Atm.	
$1s - 9p$	0,761	12,25
$1s - 10p$	0,718	11,70
$1s - 11p$	0,735	12,10
$1s - 12p$	0,717	11,91
$1s - 13p$	0,684	11,41
	$t = 380{,}5^0$; $p = 4{,}34$ Atm.	
$1s - 13p$	0,667	11,12
$1s - 14p$	0,678	11,35
$1s - 15p$	0,638	10,71
$1s - 16p$	0,644	10,84
$1s - 17p$	0,650	10,96
$1s - 18p$	0,648	10,96
$1s - 19p$	0,620	10,51
$1s - 20p$	0,606	10,30
$1s - 21p$	0,641	10,90

Tabelle 3. Natrium-Neon (Violettverschiebung).

Linie	$\Delta\lambda$ Å	$\Delta\nu$ cm^{-1}
	$t = 364{,}5^0$; $p = 10{,}37$ Atm.	
$1s - 9p$	0,195	2,90
$1s - 10p$	0,192	2,90
$1s - 11p$	0,138	2,27
$1s - 12p$	0,124	2,06
$1s - 13p$	0,121	2,02
	$t = 460{,}4^0$; $p = 10{,}66$ Atm.	
$1s - 13p$	0,103	1,72
$1s - 14p$	0,074	1,24
$1s - 15p$	0,074	1,24
$1s - 16p$	0,067	1,12
$1s - 17p$	0,065	1,11
$1s - 18p$	0,047	0,79
$1s - 19p$	0,045	0,77
$1s - 20p$	0,050	0,85
$1s - 21p$	0,030	0,52
$1s - 22p$	0,033	0,55
$1s - 23p$	0,020	0,35

Tabelle 4.

Kalium-Argon (Rotverschiebung).

Linie	$\Delta\lambda$ Å	$\Delta\nu$ cm^{-1}	$\Delta\lambda$ Å	$\Delta\nu$ cm^{-1}
	$t = 390^0$; $p = 4{,}60$ Atm.			
$1s - 9p$	1,509	17,18	—	—
$1s - 10p$	1,508	17,40	—	—
$1s - 11p$	1,571	18,32	—	—
$1s - 12p$	1,528	17,95	—	—
$1s - 13p$	1,590	18,82	—	—
	$t = 411^0$; $p = 4{,}49$ Atm.		$t = 475^0$; $p = 4{,}56$ Atm.	
$1s - 13p$	1,505	17,80	—	—
$1s - 14p$	1,489	17,71	1,446	17,18
$1s - 15p$	1,476	17,62	1,443	17,24
$1s - 16p$	—	—	1,432	17,16
$1s - 17p$	1,498	17,98	1,410	16,93
$1s - 18p$	1,465	17,62	1,394	16,78
$1s - 19p$	—	—	—	—
$1s - 20p$	1,454	17,58	1,406	16,98
$1s - 21p$	—	—	1,398	16,90
$1s - 22p$	—	—	1,398	16,92

Tabelle 5.

Kalium-Helium (Violettverschiebung).

Linie	$\Delta\lambda$ Å	$\Delta\nu$ cm^{-1}	$\Delta\lambda$ Å	$\Delta\nu$ cm^{-1}
	$t = 373{,}5^0$; $p = 5{,}05$ Atm.		$t = 3{,}95{,}5^0$; $p = 5{,}133$ Atm.	
$1s - 9p$	1,161	13,23	—	—
$1s - 10p$	—	—	—	—
$1s - 11p$	1,112	12,98	1,102	12,85
$1s - 12p$	1,096	12,88	1,058	12,43
$1s - 13p$	1,078	12,76	1,050	12,43
$1s - 14p$	1,079	12,82	1,030	12,25
$1s - 15p$	1,086	12,97	1,036	12,37
$1s - 16p$	1,068	12,78	1,050	12,58
$1s - 17p$	1,041	12,50	1,022	12,28
$1s - 18p$	—	—	—	—
$1s - 19p$	—	—	1,022	12,33
$1s - 20p$	—	—	0,994	12,00
$1s - 21p$	—	—	0,993	12,00
$1s - 22p$	—	—	1,020	12,35
$1s - 23p$	—	—	1,030	12,49
$1s - 24p$	—	—	1,008	12,23
$1s - 25p$	—	—	0,952	11,55
$1s - 26p$	—	—	1,029	12,51

Tabelle 6.

Kalium-Neon (Violettverschiebung).

Linie	$\Delta\lambda$ Å	$\Delta\nu$ cm^{-1}	Linie	$\Delta\lambda$ Å	$\Delta\nu$ cm^{-1}
	$t = 374^0$; $p = 8{,}454$ Atm.			$t = 442^0$; $p = 7{,}196$ Atm.	
$1s - 9p$	0,154	1,76	$1s - 15p$	0,076	0,91
$1s - 10p$	0,191	2,27	$1s - 16p$	0,068	0,81
$1s - 11p$	0,157	1,83	$1s - 17p$	0,047	0,56
$1s - 12p$	0,143	1,69	$1s - 18p$	0,045	0,55
$1s - 13p$	0,136	1,61	$1s - 19p$	0.045	0,54
$1s - 14p$	0,098	1,15	$1s - 20p$	0,040	0,49
$1s - 15p$	0,110	1,31	$1s - 21p$	0,032	0,39
			$1s - 22p$	0,023	0,27

Um einen besseren Überblick zu bekommen, teilen wir die Ergebnisse noch in Kurvenform mit. Hier wurden die Verschiebungen (in cm^{-1}) auf 0^0 und 760 mm Druck reduziert unter der Annahme der Proportionalität mit der Dichte. Nach der Theorie von Fermi (l. c.), nach der sich die Verschiebung aus zwei Anteilen zusammensetzt, trifft diese Annahme nur für den einen Anteil zu, während der andere mit der $^4/_3$-Potenz der Dichte wächst. Doch ist bei Argon und Helium der letztere Anteil ein so kleiner Bruchteil des ganzen, daß nach unserer Rechnung die Abweichung fast innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Die Argon- und Heliumkurven konnten deshalb auf 0^0 und 1 Atm. reduziert werden. Fig. 1 gibt die

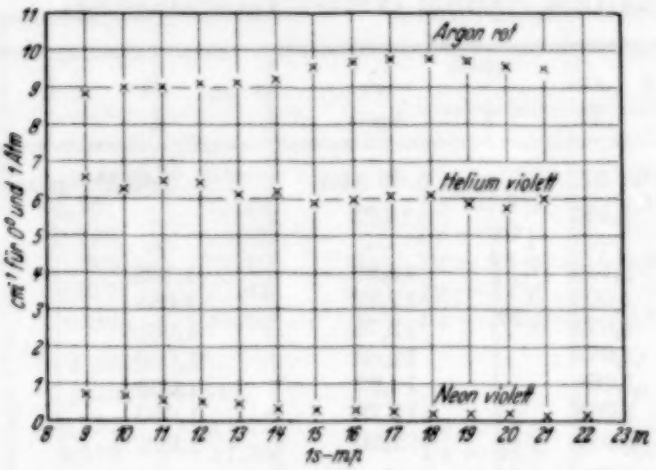


Fig. 1. Natrium, verschoben durch Ar, He und Ne.

reduzierten Verschiebungen der Natriumlinien durch Argon, Helium und Neon, Fig. 2 diejenigen der Kaliumlinien. Dabei ist für Argon und Helium nach obigem die Reduktion zulässig. Für Neon ist die Reduktion nicht einwandfrei, weil der $^4/_3$-Anteil und der proportionale Anteil hier etwa

gleich groß sind. Die Kurve wurde dennoch mit eingezeichnet, weil sie immerhin den anschaulichsten Begriff der Größenunterschiede liefert.

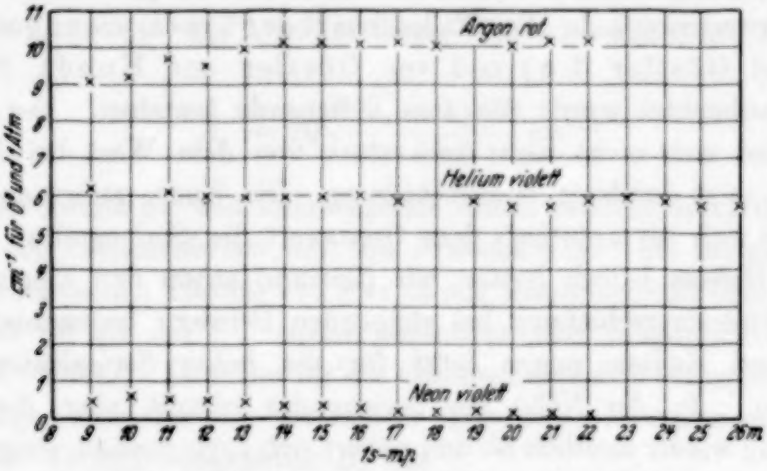


Fig. 2. Kalium, verschoben durch Ar, He und Ne.

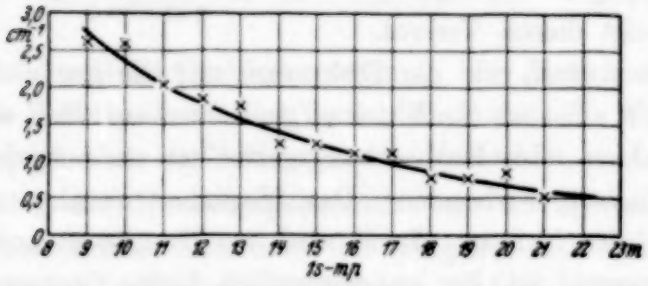


Fig. 3. Natrium, verschoben durch Neon. $t = 460{,}4°$; $p = 10{,}66$ Atm.

Zur genaueren Darstellung des Verlaufs auch der *Neonverschiebung* wurden die *nicht reduzierten Zahlen* für Natrium in Fig. 3 eingetragen. Die Kurve für Kalium verläuft ebenso.

Aus den Tabellen und aus Fig. 1 bis 3 liest man folgendes ab:

1. *Gegen das Serienende zu wird in jedem der sechs Fälle die Verschiebung konstant.* Etwa vom Glied $1s - 15p$ an (bei Neon $21p$) ändern sich die Verschiebungen nicht mehr merklich. Dies ist nach jeder Theorie zu erwarten. Wesentlich ist die tatsächliche Erreichung des (für unsere Meßgenauigkeit) konstanten Endwertes.

2. *Kalium und Natrium zeigen,* wie auch Amaldi und Segrè (l. c.) feststellten, *die gleichen Grenzwerte der Verschiebung.* Und zwar sind auch bei unserer etwa vier- bis fünfmal kleineren Fehlergrenze die Werte für Helium noch so wenig verschieden, daß sie innerhalb der Fehler völlig gleich sind. Das fällt um so mehr ins Gewicht, als die Kalium- und die Natriumwerte von zwei verschiedenen Beobachtern mit ganz verschiedenen

Manometern, Öfen und Spektrographen erhalten sind. Nur beim Argon sind die Abweichungen des Kaliumwertes vom Natriumwert etwas größer als die Meßfehler sonst sind.

3. *Kurvenverlauf*: In allen Fällen bleibt der Typus, wie er von Füchtbauer und Gössler (l. c.) und von Gössler und Kundt (l. c.) (bei Cäsium) beobachtet wurde, bis zum Serienende bestehen. Der Endwert unterscheidet sich nicht mehr sehr stark von dem Wert bei $1s - 5p$.

Argon zeigt *durchweg Rotverschiebung.* Die Kurve steigt dauernd an und nähert sich asymptotisch dem Grenzwert des Serienendes.

Beim *Helium* jedoch hatten wir (Cäsium) schon den Übergang von Rot- zur Violettverschiebung bei steigenden Gliedern beobachtet. Auch Natrium und Kalium zeigen jetzt für die *hohen Serienlinien Violettverschiebung.* In der Nähe des Serienendes nimmt aber die Violettverschiebung wieder deutlich ab und nähert sich asymptotisch einem Grenzwert, der gut konstant wird. Das bisher nicht beobachtete *Maximum* der Violettverschiebung ist sichergestellt. Sowohl die Natrium- wie auch die Kaliumkurve zeigt diesen Verlauf.

Beim *Neon* stützen wir die Diskussion auf die gar nicht reduzierte Kurve der Fig. 3. Sie ist für Natrium gezeichnet mit den unveränderten Beobachtungszahlen. Im Beobachtungsgebiet ist ein ausgeprägter Abfall der *Violettverschiebung* vorhanden. Das *Maximum* ist also viel deutlicher ausgeprägt als beim Helium. Doch wird der Grenzwert noch annähernd erreicht. Interessant ist der *außerordentlich kleine Grenzwert der hohen Serienglieder* auch noch bei 11 Atm., der etwa $^1/_{60}$ derjenigen bei Helium von 5 Atm. beträgt. Die kleine Verschiebung konnte man trotz des geringen Betrages so genau messen, da die *Verbreiterung durch Neon viel geringer* ist als bei allen anderen Störgasen.

Berechnung des Wirkungsquerschnittes der Störgase gegenüber langsamen Elektronen.

Für die hohen Anregungszustände des Leuchtelektrons der Alkalimetalle liegen innerhalb des Bahnradius mehrere hundert bis einige tausend Atome des Störgases bei den von uns zur Berechnung der Grenzwerte verwendeten Linien und Dichten. Dieser Zustand ist nach der Theorie von Fermi (l. c.) anders und einfacher zu behandeln als die Verschiebung der niedrigen Serienlinien. Die Verschiebung an der Seriengrenze besteht aus zwei Teilen:

1. Die Fremdatome werden *elektrisch polarisiert durch das Feld des positiven Alkaliatomrestes.* Diese Wirkung, die von der Dielektrizitäts-

konstanten des Störgases abhängt, erniedrigt die höheren Terme und bedingt daher immer eine Rotverschiebung. Ist ε_0 die Dielektrizitätskonstante des Störgases bei 0° und 760 mm, n seine Molekülzahl pro cm³ und $N = 2,70 \cdot 10^{19}$ cm^{-3}, so ist dieser Verschiebungsanteil Δ_ε gegeben durch

$$\Delta_\varepsilon = 20 \frac{e^2 (\varepsilon_0 - 1) n^{4/3}}{8 \pi h c N} cm^{-1}. \quad (1)$$

2. Der zweite oft weit überwiegende Anteil entsteht durch die *Wechselwirkung des Leuchtelektrons mit den Fremdatomen.* Sie hängt nach der wellenmechanischen Theorie von Fermi eng zusammen mit dem *Wirkungsquerschnitt* (WQ.) des Störatoms gegenüber sehr langsamen Elektronen (Ramsauer-Effekt). Ist σ der für die Geschwindigkeit 0 geltende Grenzwert des Stoßquerschnittes der Störatome gegenüber Elektronen, so ergibt sich dieser Verschiebungsanteil Δ_σ aus

$$\Delta_\sigma = \pm \frac{h}{4 \pi^{3/2} m c} \cdot n \cdot \sqrt{\sigma} = \pm 1,09 \cdot 10^{-11} \cdot n \cdot \sqrt{\sigma}\, cm^{-1}. \quad (2)$$

Er ist also mit der Molekülzahl proportional. Die Verschiebung *kann nach Rot oder nach Violett* gehen. Ihr Vorzeichen konnte die Theorie nicht bestimmen, es folgt aber eindeutig aus den Versuchen.

Ausrechnung der Wirkungsquerschnitte aus den Verschiebungen. Die nicht ganz zutreffende Annahme der Proportionalität der gemessenen Verschiebung mit der Dichte des Störgases wird *nicht* benutzt. Vielmehr wurde der Verschiebungsteil Δ_ε aus ε_0 nach der die $^4/_3$-Potenz der Dichte enthaltenden Formel jedesmal ausgerechnet für den Druck und die Temperatur der betreffenden Aufnahme. Dieser Wert wird unter Beachtung des Vorzeichens von der gemessenen (gar nicht umgerechneten) Gesamtverschiebung abgezogen. So erhält man den Anteil Δ_σ, daraus nach der Formel den Stoßquerschnitt σ für das Einzelatom des Störgases und daraus durch Multiplikation mit $N/760 = 3,553 \cdot 10^{16}$ den üblichen Wirkungsquerschnitt für die Summe aller im cm³ bei 1 mm Druck vorhandenen Atome. Die Dielektrizitätskonstanten ε_0 sind aus Landolt-Börnstein entnommen.

Der 1 s-Term wird sicher durch unsere Drucke in allen Fällen äußerst wenig verschoben. Dies kann aus der Arbeit von Füchtbauer und Gössler geschlossen werden, da schon gegen die niedrigen p-Terme hin die Verschiebung sehr stark abnimmt (siehe Fig. 4). Im folgenden wird daher die *Verschiebung der Linien ganz als Verschiebung der hohen p-Terme behandelt.*

Zum Vergleich wurden jedesmal die rein elektrisch an sehr langsamen Elektronen gemesesnen Wirkungsquerschnitte[1]) herangezogen. Für den Term $20\,p$ ergibt sich die Bahngeschwindigkeit des Leuchtelektrons zu 0,084 Volt. Bis zu diesen kleinen Geschwindigkeiten gehen gerade die sehr sorgfältigen elektrischen Bestimmungen des Wirkungsquerschnittes von Argon und Helium von Wahlin herunter. Sie wurden im folgenden zum Vergleich benutzt.

Wirkungsquerschnitt des Heliums. Beim Natrium wurde das Mittel aus den Gliedern $1\,s - 15\,p$ bis $21\,p$ genommen, beim Kalium aus $1\,s - 17\,p$ bis $26\,p$.

Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_0 = 1{,}000074$.

Natrium—Helium		Kalium—Helium	
$t = 380{,}5^0$; $p = 4{,}34$ Atm.		$t = 395{,}5^0$; $p = 5{,}13$ Atm.	
Verschiebung Δ	$= 10{,}78\ \mathrm{cm^{-1}}$ violett	Δ	$= 12{,}23$
Δ_s	$= 0{,}46\ \mathrm{cm^{-1}}$ rot	Δ_s	$= 0{,}55$
Δ_a	$= 11{,}24\ \mathrm{cm^{-1}}$ violett	Δ_a	$= 12{,}78$
		Δ_a reduziert auf $380{,}5^0$ und 4,34 Atm.	$= 11{,}04$.

Nach der (geringfügigen) Umrechnung auf gleichen Druck und Temperatur *weicht der Grenzwert der Verschiebung beim Kalium von demjenigen beim Natrium nur um 2% ab.* Daher ist es berechtigt, das Mittel zu bilden. Mittel für Natrium und Kalium $\Delta_a = 11{,}14$ bei $380{,}5^0$ und 4,34 Atm. Daraus nach Formel (2), S. 411 $\sigma = 4{,}35 \cdot 10^{-16}\ \mathrm{cm^2}$

Wirkungsquerschnitt Helium (aus Verschiebung) = 15,5 $\mathrm{cm^2/cm^3}$.

Zum Vergleich ziehen wir ferner heran:

Wirkungsquerschnitt (Wahlin) = 15,3 $\mathrm{cm^2/cm^3}$.

Die vollkommene Übereinstimmung des aus Verschiebung von Spektrallinien und aus der elektrischen Messung von Wahlin bestimmten Wirkungsquerschnittes von Helium gegen Elektronen von etwa 0,03 Volt Geschwindigkeit zeugt für die Genauigkeit der elektrischen und optischen Messung und gibt eine sehr weitgehende Bestätigung der Theorie von Fermi. Der Wert von Amaldi und Segrè (l. c.) 11,7 weicht davon nicht mehr ab, als nach dem von ihnen zu 15% geschätzten Fehler erwartet werden muß, da der Wirkungsquerschnitt das Quadrat der Verschiebung enthält.

Wirkungsquerschnitt des Argons. Beim Natrium Mittelwert aus den Linien $1\,s - 15\,p$ bis $21\,p$, beim Kalium von $14\,p$ bis $20\,p$ bzw. $22\,p$.

[1]) H. B. Wahlin, l. c.

Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_0 = 1{,}000574$.

Natrium—Argon	Kalium—Argon
1. Platte: $t = 475{,}0^0$; $p = 4{,}90$ Atm.	1. Platte: $t = 475{,}0^0$; $p = 4{,}56$ Atm.
Verschiebung $\Delta = 17{,}15\ cm^{-1}$ rot	$\Delta = 17{,}01$
$\Delta_s = 3{,}45\ cm^{-1}$ rot	$\Delta_s = 3{,}14$
$\Delta_a = 13{,}70\ cm^{-1}$ rot	$\Delta_a = 13{,}87$
Δ_a reduziert auf 475^0 und 4,90 Atm. $= 14{,}81$.	
2. Platte: $t = 471{,}1^0$; $p = 4{,}80$ Atm.	2. Platte: $t = 411^0$; $p = 4{,}49$ Atm.
$\Delta = 16{,}78$	$\Delta = 17{,}70$
$\Delta_s = 3{,}38$	$\Delta_s = 3{,}46$
$\Delta_a = 13{,}40$	$\Delta_a = 14{,}24$
Δ_a reduziert auf 475^0 und 4,90 Atm. $= 13{,}60$	Δ_a reduziert auf 475^0 und 4,90 Atm. $= 14{,}21$.

Mittel Δ_a (Natrium) $= 13{,}65\ cm^{-1}$; Mittel Δ_a (Kalium) $= 14{,}51\ cm^{-1}$. Die Grenzwerte vom Natrium und vom Kalium weichen also nur um 6% voneinander (also um 3% von ihrem Mittel) ab.

Mittel für Natrium und Kalium $\Delta_a = 14{,}08\ cm^{-1}$ bei 475^0 und 4,90 Atm., daraus $\sigma = 7{,}12 \cdot 10^{-16}\ cm^2$.

Wirkungsquerschnitt Argon (aus Verschiebung) = 25,2 $cm^2\ cm^3$.

Wirkungsquerschnitt (Wahlin) = 26,0 cm^2/cm^3.

Also auch hier *vollkommene Übereinstimmung des aus der optischen und der elektrischen Messung bestimmten Wirkungsquerschnittes.* Der davon abweichende Wert 42 von Amaldi und Segrè erklärt sich wieder aus der höheren Fehlergrenze.

Wirkungsquerschnitt des Neons. Beim Neon spielt wegen der Kleinheit des Wirkungsquerschnittes der Anteil Δ_s, der bei den anderen Gasen unbedeutend ist, die maßgebende Rolle. Wegen des vorher noch merklichen Abfalls Mittelbildung von $21\,p$ bis $23\,p$. (Ein weiteres Heruntergehen des schon äußerst kleinen Wertes Δ würde den Wirkungsquerschnitt sehr wenig beeinflussen, da ja dessen Wert von Δ_a, das nahezu gleich Δ_s ist, abhängt, so daß Δ nur sehr wenig zu Δ_a beiträgt.)

Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_0 = 1{,}000148$.

Natrium—Neon	Kalium—Neon
$t = 460{,}4^0$; $p = 10{,}66$ Atm.	$t = 442{,}0^0$; $p = 7{,}20$ Atm.
Verschiebung $\Delta = 0{,}51\ cm^{-1}$ violett	$\Delta = 0{,}38$
$\Delta_s = 2{,}57\ cm^{-1}$ rot	$\Delta_s = 1{,}58$
$\Delta_a = 3{,}08\ cm^{-1}$ violett	$\Delta_a = 1{,}96$
Δ_a reduziert auf $460{,}4^0$ und 10,66 Atm. $= 2{,}84$.	

Mittel für Natrium und Kalium $\Delta_\sigma = 2{,}96\ \mathrm{cm^{-1}}$ bei 460,4° und 10,66 Atm.,

daraus $\sigma = 0{,}064 \cdot 10^{-16}\ \mathrm{cm^2}$

Wirkungsquerschnitt Neon (aus Verschiebung) = 0,23 $\mathrm{cm^2/cm^3}$.

Interessant ist der äußerst kleine Grenzwert des Wirkungsquerschnitts. *Man vergleiche Helium* 15,5, *Neon* 0,23, *Argon* 25,2!

Bei Neon sind wir auf die optische Bestimmung allein angewiesen, da andere Bestimmungen bei so kleinen Voltgeschwindigkeiten fehlen. Die Genauigkeit des Wirkungsquerschnitts hängt bei Neon ganz von dem (offenbar zuverlässigen) Wert der Dielektrizitätskonstanten und von der Exaktheit von Fermis Theorie (z. B. der Potenz $^4/_3$ der Dichte) ab. Messungen bei zwei verschiedenen Drucken von 4 und 10,66 Atm. gaben jedenfalls keinen Widerspruch zur Potenz $^4/_3$, wenn sie auch wegen der Kleinheit der Verschiebungen keine genaue Prüfung der Theorie enthalten.

Stickstoff. Die Breiten waren außergewöhnlich groß, daher die Meßgenauigkeit erheblich kleiner. Trotzdem konnte ein Grenzwert $3\ \mathrm{cm^{-1}}$ bei $t = 443°$ und $p = 6{,}40$ Atm. bestimmt werden (Natrium).

Aus $\varepsilon_0 = 1{,}000606$ folgt

$$\begin{aligned} \Delta_\varepsilon &= 5{,}5\ \mathrm{cm^{-1}}\ \text{rot} \\ \text{beobachtet}\ \Delta &= 3\ \ \mathrm{cm^{-1}}\ \text{violett} \\ \hline \text{also}\ \Delta_\sigma &= 8{,}5\ \mathrm{cm^{-1}}\ \text{violett.} \end{aligned}$$

$\sigma = 1{,}4 \cdot 10^{-16}\ \mathrm{cm^2}$; Wirkungsquerschnitt = 5, Wahlin = 10.

Die Größenordnung stimmt noch, doch ist eben hierfür die Theorie von Fermi in der bisherigen Form nicht anwendbar. Sie gilt nämlich nur für Störgase mit kugelsymmetrischem Molekül, wie die Edelgase.

Gesamtverlauf der Verschiebung in einer Serie.

Da der Grenzwert der Verschiebung für ein bestimmtes Gas bei allen Alkalien der gleiche ist, kann er jetzt auf die *Cäsiumserie* übertragen werden, die von $2\,p$ bis $5\,p$ schon in Rostock untersucht ist. Die Kurven der Fig. 4 enthalten die auf 0° und 760 mm reduzierten Werte der Verschiebung. Die Linien $3\,p$ und $4\,p$ sind aus der Arbeit von Füchtbauer und Gössler (l. c.) entnommen, $5\,p$ aus Gössler und Kundt (l. c.). $1\,s - 2\,p$ wurde ebenfalls von F. Gössler gemessen, Zahlen wurden damals nicht veröffentlicht, weil die Prismen bei 8521 Å zu kleine Dispersion hatten. Gössler fand für *Cäsium—Neon und Cäsium—Helium* sehr kleine *Verschiebungen nach Rot bei der ersten Serienlinie.* Auch bei Helium wechselt also das Vorzeichen. Es ergibt sich, daß das erste Glied nach Rot verschoben ist, dann

folgt zunehmende Violettverschiebung, die erst gegen das Serienende hin wieder ein wenig abnimmt und genau konstant wird.

Der nämliche Verlauf ergibt sich bei Neon, bei dem die zwei ersten Glieder nach Rot verschoben sind. Beim dritten Glied setzt stark zu-

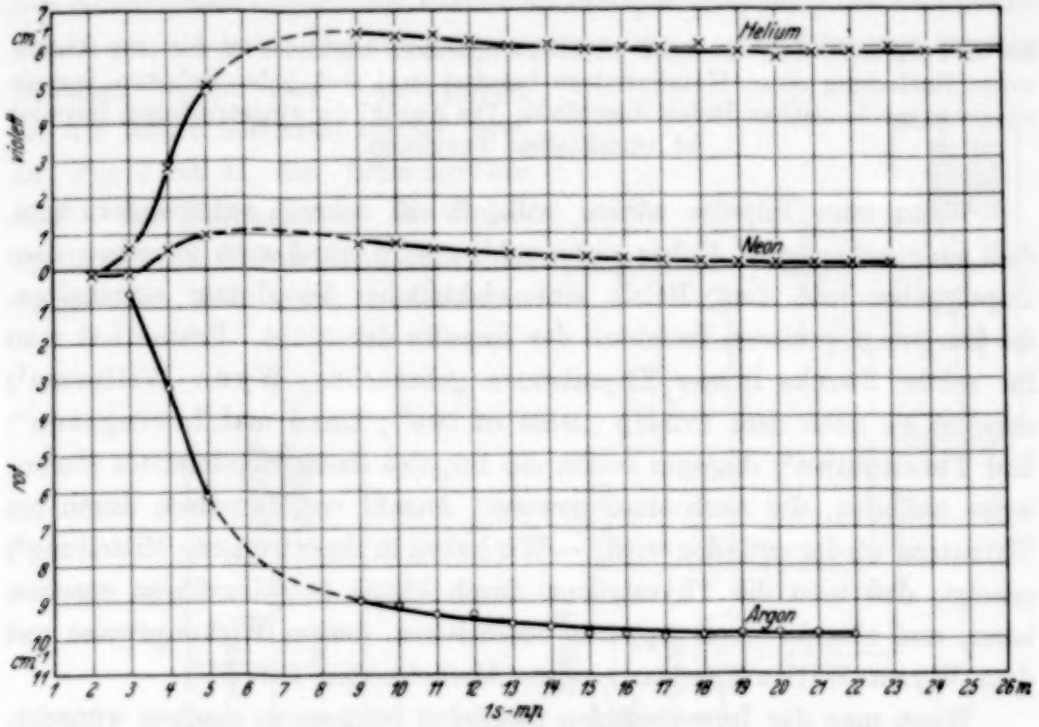


Fig. 4. Gesamtverlauf der Verschiebung bei 0° und 1 Atm. für die Cäsiumhauptserie.

nehmende Violettverschiebung ein, die nach einem sehr ausgeprägten Maximum wieder bis auf einen kleinen Bruchteil abnimmt.

Beim Argon zeigt schon das zweite Serienglied (die erste Linie ist nicht untersucht) Rotverschiebung. Sie wächst stark an etwa auf das 13fache und wird gegen das Serienende praktisch konstant.

Die *Helmholtz-Gesellschaft und die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft* gewährten große Unterstützungen für Anschaffung und Bau wertvoller Apparate, wofür wir unseren wärmsten Dank aussprechen. Die Arbeit wurde nur dadurch ermöglicht, daß uns die *Gesellschaft für Lindes Eismaschinen* (Höllriegelskreuth bei München) reichliche Mengen der reinen Edelgase überließ, wofür wir zu großem Dank verpflichtet sind.

Rostock, Physikalisches Institut, den 29. Juni 1934.

Ein neuer Impulszähler

Von **Hannes Alfvén** und **Per Ohlin** in Upsala.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juni 1934.)

Es wird ein neuer Impulszähler mit Schwingröhren beschrieben, der eine stufenweise Entladung eines Kondensators benutzt und erst jeden zehnten Impuls zu einem mechanischen Relais durchläßt. Die Anzahl der eingetroffenen Impulse ist unmittelbar abzulesen.

Wenn man Impulse zählen will, die so schnell aufeinanderfolgen, daß ein mechanisches Relais unbrauchbar wird, muß man zwischen dem Impulsgeber und dem Relais eine elektrische Anordnung einschalten, die nur einen gewissen Bruchteil der Impulse durchläßt. Früher hat man für solche Zwecke immer Thyratronen gebraucht. Wynn-Williams[1]) schaltet sie nach dem Prinzip „scale of two"; Lord und Livingston[2]) und Teichmann[3]) dagegen lassen die Impulse einen Kondensator stufenweise aufladen, der nach einer gewissen Anzahl von Impulsen durch ein Thyratron wieder entladen wird. — Wir haben in einer früheren Mitteilung[4]) gezeigt, daß man die Thyratronen durch kleine Schwingröhren ersetzen kann, und ebenda einen Apparat beschrieben, dessen Wirkungsweise mit dem Wynn-Williamsschen gewisse Ähnlichkeiten hat.

Wenn man das Impulsezählen möglichst bequem zu machen wünscht, muß man den Apparat so konstruieren, daß er nur jeden zehnten (oder hundertsten usw.) Impuls zum mechanischen Relais durchläßt. Außerdem muß man den Apparat mit einer Anordnung („Einzahlzähler") ausstatten, die unmittelbar zeigt, wieviele Impulse nach dem letzten Ansprechen des Relais am Zähler angekommen sind. Das mechanische Relais zählt dann die Zehner, der „Einzahlzähler" die Einer der Impulse.

Eine solche Anordnung kann nicht nach dem Prinzip „scale-of-two" konstruiert werden (und wird mit einem Thyratronenring ziemlich kompliziert), wohl aber mit Verwendung eines sich stufenweise entladenden Kondensators. Nach diesem Prinzip haben wir mit Schwingröhren einen Zählapparat konstruiert, der die oben erwähnten Forderungen befriedigt.

Die grundsätzliche Schaltung ist aus Fig. 1 ersichtlich. Wenn der große Kondensator C so geladen ist, daß die Anodenspannung der Röhre negativ

---

[1]) C. E. Wynn-Williams, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 312, 1932. — [2]) H. W. Lord und O. W. Livingston, Electronics, S. 7, Januar 1934. — [3]) H. Teichmann, Phys. ZS. **35**, 299, 1934. — [4]) H. Alfvén u. P. Ohlin, ZS. f. Phys. **89**, 826, 1934.

ist, fließt kein Anodenstrom. Wenn dann die anlangenden Impulse den Kondensator stufenweise entladen, erreicht die Anodenspannung nach einer bestimmten Anzahl von Impulsen den Einschwingungspunkt der Schwingschaltung[1]). Die Röhre „zündet" und der Anodenstrom lädt den Kondensator negativ auf, bis die Anodenspannung den Ausschwingungspunkt erreicht hat, wobei die Schwingung aussetzt. Die folgenden Impulse entladen wieder den Kondensator, bis die Röhre nochmals zündet, usw. In Fig. 2 ist II die Schwingröhre und C der Kondensator. Die Ruhespannung des Gitters der Röhre I ist so gewählt, daß man Anodenstrom

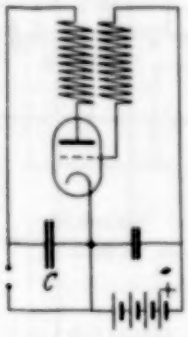


Fig. 1. Das Prinzip der Schaltung.

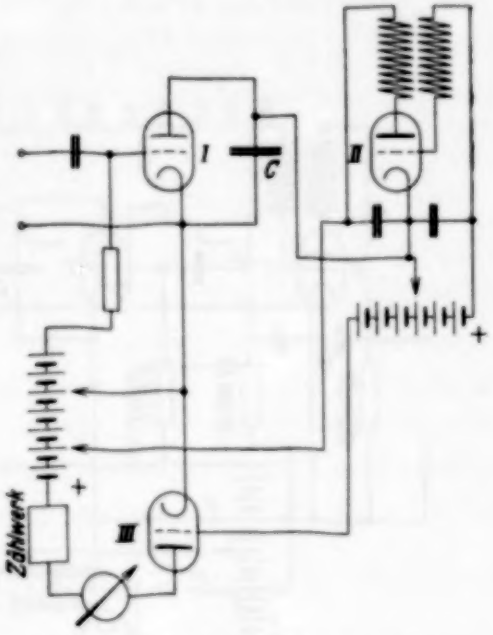


Fig. 2. Einfache Zählschaltung.

nur dann bekommt, wenn die zu rechnenden Impulse die Gitterspannung momentan erhöhen. Dann verliert der Kondensator C durch jeden Impuls eine gewisse Elektrizitätsmenge, so daß die Spannung des Glühdrahtes der Röhre II stufenweise sinkt, was der oben erwähnten Erhöhung der Anodenspannung entspricht. Deshalb „zündet" die Röhre II nach einer bestimmten Anzahl Impulse und lädt den Kondensator C wieder auf.

Nun ist aber die Kraftverstärkerröhre III so geschaltet, daß ihre Gitterspannung und somit ihr Anodenstrom von der Ladung des Kondensators C abhängt. In den Anodenkreis dieser Röhre ist ein Zählwerk nebst einem Milliamperemeter eingefügt. Wenn die Röhre II zündet, wächst die Gitterspannung und somit der Anodenstrom der Röhre III sehr stark, so daß das Zählwerk anspricht. Die folgenden Impulse erniedrigen den Anodenstrom stufenweise, was am Milliamperemeter abzulesen ist. Wenn

[1]) Vgl. H. Alfvén u. P. Ohlin, l. c., Fig. 2 und 6.

das Milliamperemeter entsprechend geeicht ist, kann man die Anzahl der nach dem Ansprechen des Zählwerkes angelangten Impulse unmittelbar ablesen. Wenn jetzt die Röhre II für jeden zehnten Impuls zündet, zählt das Zählwerk die Zehner, das Milliamperemeter die Einer der Impulse.

Die Voraussetzung für ein zuverlässiges Funktionieren des Apparates ist, daß der Kondensator durch jeden Impuls die gleiche Elektrizitätsmenge verliert. Wenn die Röhre II regelmäßig für jeden zehnten Impuls zünden

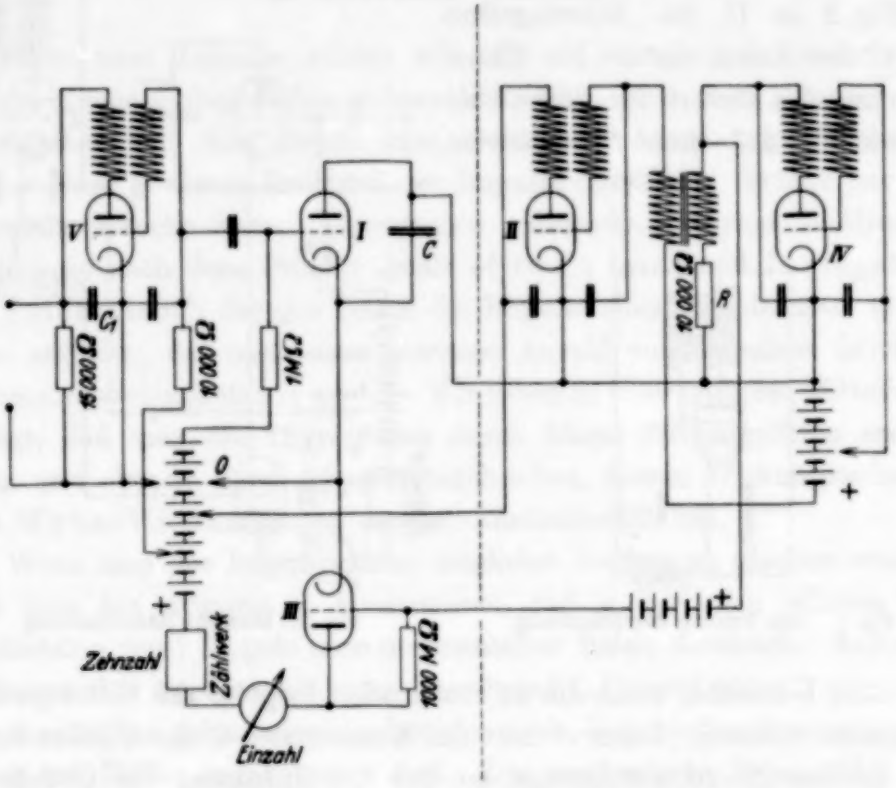


Fig. 3. Zählschaltung für Impulse ungleicher Größe.

soll, darf diese Elektrizitätsmenge nur um $\pm 5\%$ variieren. Wenn die ankommenden Impulse einander ziemlich gleich sind, kann dies dadurch erreicht werden, daß die Röhre I bei jedem Impuls Sättigungsstrom liefert. — Um Betriebssicherheit zu erreichen, auch wenn die Größe der Impulse stark variiert, haben wir indessen einen Apparat gemäß Fig. 3 gebaut. Hier zündet die Röhre II für jeden fünften Impuls, so daß die Elektrizitätsmenge um $\pm 10\%$ variieren darf. Um aber das „Dezimalsystem" behalten zu können, haben wir eine Schwingröhre IV mit einem Transformator zum Gitterkreis der Röhre II geschaltet. Diese Röhre funktioniert genau so, wie in unserer vorigen Arbeit beschrieben ist, d. h. sie zündet bei jedem

zweiten Impuls, den die Röhre II bei der Aufladung des Kondensators C gibt. Wegen der Form der Impulse ist hier keine Zwischenröhre nötig.

Das Gitter der Röhre III ist zum oberen Ende des Anodenwiderstandes R der Röhre IV geführt. Wenn diese zündet, erhält man einen Anodenstrom und somit einen Spannungsabfall über R. Die Gitterspannung der Röhre III ist aus diesem Spannungsabfall und der Spannung über den Kondensator C zusammengesetzt. Wenn der Widerstand R passend gewählt ist, erhält

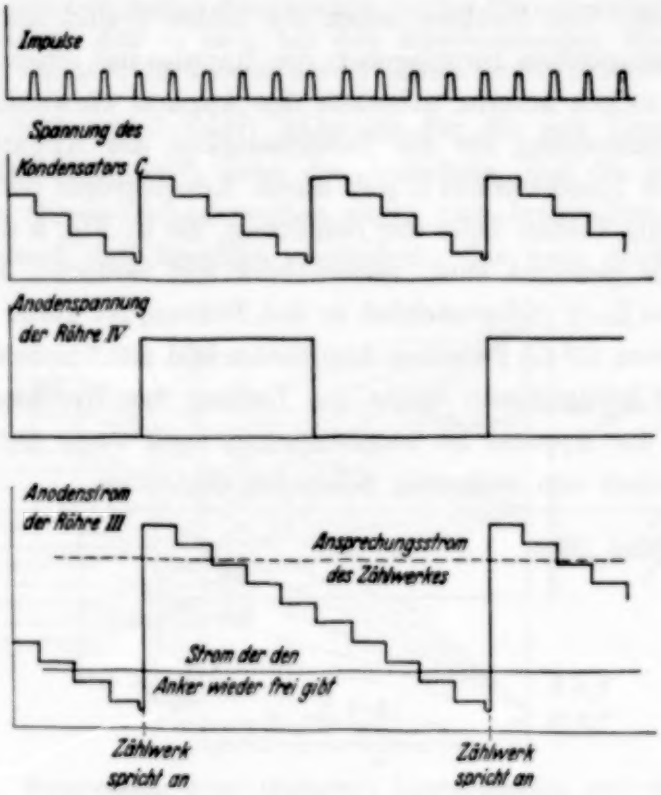


Fig. 4. Die Wirkungsweise der Schaltung der Fig. 3.

man den in der untersten Zeile der Fig. 4 gezeichneten Verlauf der Gitterspannung und somit des Anodenstromes der Röhre III. Das Milliamperemeter zeigt also zehn verschiedene der Anzahl der Impulse entsprechende Stufen an. — Ferner ist eine Eingangsröhre V hinzugefügt. Sie ist eine Schwingröhre, deren Anodenspannung ein wenig unter dem Einschwingungspunkt eingestellt ist. Ein ankommender Impuls erhöht die Anodenspannung und zündet die Röhre. Nun ist aber der Widerstand im Anodenkreis so groß, daß die Röhre nicht dauernd schwingen kann, sondern nur so lange, bis der Kondensator C_1 auf die Ausschwingungsspannung geladen worden ist. Dann schwingt die Röhre aus, und die Anodenspannung stellt sich in

der Nähe des Einschwingungspunktes wieder ein. Während des Schwingens erniedrigt sich der Gitterstrom der Röhre, und auf das Gitter der Röhre I kommt ein positiver Spannungsstoß, dessen Größe von dem Eingangsimpuls weitgehend unabhängig ist.

Das Auflösungsvermögen des Apparates hängt hauptsächlich von der Größe des Kondensators C ab. Bei den Versuchen ist diese zu 0,1 μF gewählt, und da der Anodenstrom beim Schwingen der Röhre II (etwa 2 mA) den Kondensator etwa auf 10 Volt aufladen muß, ist die Aufladungszeit $\sim {}^1/_{2000}$ sec. Die Zeitkonstanten der Röhre V sind auch sehr klein. Mit einem mechanischen Impulsgeber, der Impulse mit einem Zeitintervall von 0,001 sec liefern konnte, arbeitete der Apparat einwandfrei.

Eine Voraussetzung für die Zuverlässigkeit des Apparates ist, daß die Ladung des Kondensators C sich durch Kriechströme nicht verändert. Deshalb sind die beiden Teile der Schaltung, die in Fig. 3 durch eine gestrichelte Linie getrennt sind, voneinander gut isoliert. Ein trotzdem unvermeidbares Leck (hauptsächlich in den Röhren) ist durch einen großen Widerstand (etwa $10^9\,\Omega$) zwischen dem Gitter und der Anode der Röhre III kompensiert. Infolgedessen bleibt die Ladung des Kondensators C sehr konstant und der Apparat ist betriebssicher, auch wenn die Impulse mit einer Zwischenzeit von mehreren Sekunden eintreffen.

Upsala, Juni 1934.

Zur Theorie der Interferenzerscheinungen an Linsenrasterfilmen.

(2. Mitteilung.)

Von **Johannes Picht** in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juli 1934.)

Für die Intensitätsverteilung der mit Linsenrasterfilmen erzeugbaren Interferenzen wird eine mit großer Annäherung gültige Formel aufgestellt, die unter der Voraussetzung, daß es sich bei den interferierenden Wellen um ideale Zylinderwellen handelt, die Intensitätsverteilung leicht zu berechnen gestattet.

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich für die mit Linsenrasterfilmen erzeugbaren Interferenzen[2]) unter der Annahme, daß die interferierenden Wellen ideale (Kreis-)Zylinderwellen sind, eine Integralformel aufgestellt und anschließend das Resultat angegeben, das man erhält, wenn man

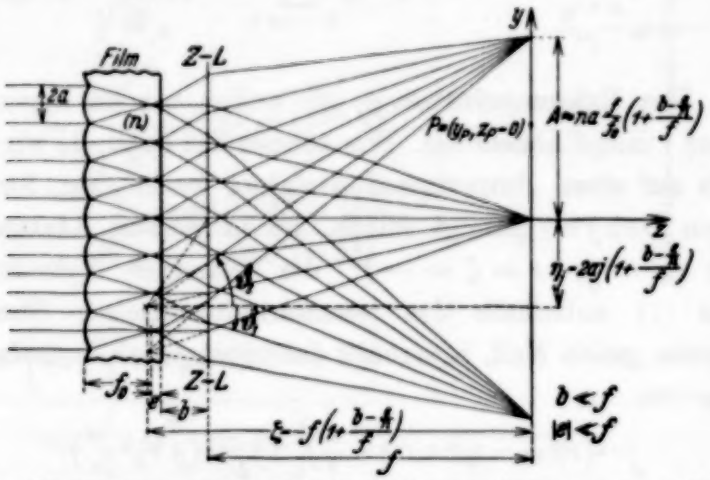


Fig. 1. Strahlengang durch (Zylinder-) Linsenrasterfilm und abbildende Zylinderlinse ($Z-L$). Überlagerung der interferierenden Strahlenbündel.

Es ist

$$a\left(1+\frac{b-\frac{e}{n}}{f}\right)=a^*\qquad f\left(1+\frac{b-\frac{e}{n}}{f}\right)=f^*\qquad f_0\left(1+\frac{b-\frac{e}{n}}{f}\right)=f_0^*,$$

so daß

$$A=n\,a\,\frac{f^*}{f_0}=n\,a^*\,\frac{f}{f_0}=n\,a^*\,\frac{f^*}{f_0^*},\quad \zeta=-f^*.$$

jene Integraldarstellung durch Reihenentwicklung auswertet. Die seinerzeit erhaltenen Formeln sind indessen recht kompliziert und lassen ohne zahlenmäßige Auswertung keine Gesetzmäßigkeiten im Interferenzbild erkennen. Es soll nun hier — ausgehend von jener Integraldarstellung —

[1]) J. Picht, ZS. f. Phys. **88**, 779, 1934. — [2]) Vgl. G. Heymer, ZS. f. techn. Phys. **12**, 578–582, 1931; Veröffentl. des wiss. Zentral-Lab. d. Agfa **2**, 111–117, 1931.

eine sehr einfache, mit großer Näherung gültige Formel entwickelt werden, die sich leicht zahlenmäßig auswerten läßt. Sie ist gültig im ganzen geometrisch-optisch ausgeleuchteten Teil der Brennebene der Zylinderlinse Z—L (Fig. 1, identisch mit Fig. 1 der früheren Arbeit), ausgenommen eventuell die Randgebiete jenes Teiles, in denen die Verhältnisse etwas komplizierter liegen werden.

Die experimentelle Anordnung ist durch Fig. 1 dargestellt, für deren Erklärung auf die frühereArbeit verwiesen werden kann. Wir nehmen also wieder an, daß das Linsenraster von einer ebenen Welle senkrecht durchleuchtet werde. Für die resultierende Lichtbewegung u_P im Aufpunkte P der Brennebene der Zylinderlinse Z—L hatten wir in der vorigen Arbeit den Integralausdruck

$$u_P = \sum_{j=-N}^{+N} \int_{-\operatorname{arc\,tg}\frac{A+\eta_j}{f^*}}^{+\operatorname{arc\,tg}\frac{A-\eta_j}{f^*}} \psi_j(\vartheta)\, e^{-ik[f^*\cos\vartheta + (y_P-\eta_j)\sin\vartheta]}\, d\vartheta \text{ mit } \eta_j = 2ja^* \quad (1)$$

gefunden. Den Belegungsfaktor $\psi_j(\vartheta)$ wollen wir im folgenden als unabhängig von j und ϑ annehmen. Wir können ihn dann, da wir u_P bekanntlich nur bis auf einen Proportionalitätsfaktor bestimmen, fortlassen.

Wie von Debye[1]) gezeigt wurde, ist in großem Abstande von den Brennlinien $y = \eta_j$, $z = \zeta = -f^*$ der einzelnen Zylinderwellen das Integral in (1) außerhalb des geometrisch-optischen Strahlenbündels näherungsweise gleich Null, innerhalb des geometrisch-optischen Strahlenbündels dagegen

$$\frac{e^{-i\left(k\sqrt{(y_P-\eta_j)^2+f^{*2}}-\frac{\pi}{4}\right)}}{\sqrt[4]{(y_P-\eta_j)^2+f^{*2}}} = \frac{e^{-i\left(kW_j-\frac{\pi}{4}\right)}}{\sqrt{W_j}},$$

so daß wir für u_P schreiben können

$$u_P = e^{i\frac{\pi}{4}} \cdot \sum_{j=-N}^{+N} \frac{e^{-ikW_j}}{\sqrt{W_j}}. \quad (2)$$

Da $\eta_j \ll f^{*2} + y_P^2$ ist, so ist

$$\sqrt{W_j} = \sqrt[4]{(y_P-\eta_j)^2+f^{*2}}$$

nur wenig mit j veränderlich und kann ohne großen Fehler durch den nur von P abhängigen Mittelwert $\sqrt{W_P}$ ersetzt, also als von j unabhängig an-

[1]) P. Debye, Ann. d. Phys. (4) **30**, 755, 1909.

genommen werden. Im Exponenten der e-Funktion können wir kW ersetzen durch

$$kW = \frac{2\pi}{\lambda} W = w - m\eta_j = w - 2jma^*$$

mit

$$w = \frac{2\pi}{\lambda}\sqrt{y_P^2 + f^{*2}}$$

$$m = \frac{2\pi}{\lambda}\frac{y_P}{\sqrt{y_P^2 + f^{*2}}} = \frac{2\pi}{\lambda}\sin\varphi_P .$$

Hierbei ist ein Glied vernachlässigt, das bei den üblichen Dimensionen von a^*, f^* usw. klein gegen $\pi/2$ ist.

Wir erhalten

$$\left.\begin{aligned} u_P &= \frac{e^{i\frac{\pi}{4}}}{\sqrt{W_P}} e^{-iw} \sum_{j=-N}^{+N} e^{+2ijma^*} \\ &= \frac{e^{i\frac{\pi}{4}}}{\sqrt{W_P}} e^{-iw} e^{-2iNma^*} \frac{e^{+2i(2N+1)ma^*} - 1}{e^{+2ima^*} - 1} \\ I_P &= \frac{1}{W_P} \cdot \frac{\sin^2[(2N+1)ma^*]}{\sin^2(ma^*)} \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

$$I_P = \frac{1}{W_P} \cdot \frac{\sin^2\left[2\pi\frac{a^*}{\lambda}\sin\varphi_P \cdot (2N+1)\right]}{\sin^2\left[2\pi\frac{a^*}{\lambda}\sin\varphi_P\right]} \quad (3\,a)$$

$$I_P = \frac{(2N+1)^2}{W_P} \cdot \left(\frac{\sin\left[2\pi\frac{a^*}{\lambda}\sin\varphi_P \cdot (2N+1)\right]}{2\pi\frac{a^*}{\lambda}\sin\varphi_P \cdot (2N+1)}\right)^2 \cdot \left(\frac{2\pi\frac{a^*}{\lambda}\sin\varphi_P}{\sin\left[2\pi\frac{a^*}{\lambda}\sin\varphi_P\right]}\right)^2 \quad (3\,b)$$

Für die Intensitätsverteilung der Linsenrasterinterferenzen ergibt sich also, wenn die interferierenden Wellen ideale (Kreis-)Zylinderwellen sind, die bekannte Gitterfunktion, gültig im ganzen geometrisch-optisch ausgeleuchteten Gebiet der Brennebene der Zylinderlinse Z—L. An den Stellen

$$\sin\varphi_P = \varkappa\frac{\lambda}{2a^*} \quad \text{mit} \quad \varkappa = 0,\ \pm 1,\ \pm 2,\ \ldots$$

liegen Intensitätshauptmaxima vom Betrage $(2N+1)^2/\overline{W}_P$, zwischen denen sich an den Stellen

$$\sin\varphi_P = \frac{\lambda}{2a^*}\left(\varkappa + \frac{\varkappa'}{2N+1}\right) \quad \text{mit} \quad \varkappa' = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots,\ 2N$$

je $2N$ Nullstellen, d. h. $(2N-1)$ Nebenmaxima befinden. Die Nebenmaxima liegen an den Stellen

$$\sin\varphi_P = \frac{\lambda}{2a^*}\left(\varkappa + \frac{\mu+\Theta}{2N+1}\right)$$

mit $\mu = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots,\ 2N-1$,

wo Θ zwischen 0 und 1 liegt und der Gleichung

$$\operatorname{tg}\Theta\pi = (2N+1)\operatorname{tg}\frac{\mu+\Theta}{2N+1}\pi$$

genügt. Die Intensitätsverteilung in den Interferenzen ist also von der Zahl $(2N+1)$ der interferierenden Zylinderwellen sowohl hinsichtlich der *Intensität* der *Hauptmaxima* als auch hinsichtlich der *Zahl* der *Nebenmaxima* abhängig, während die *Zahl* der *Hauptmaxima* — wie schon von Heymer festgestellt — von N unabhängig ist und sich zu

$$2\left[\frac{2na^{*2}}{\lambda\sqrt{f_0^{*2}+n^2a^{*2}}}\right]+1$$

ergibt, wo $[x]$ die größte ganze Zahl $\leqq x$ bedeutet.

Fig. 2 zeigt für den Wert $N=3$ den Verlauf der Gitterfunktion.

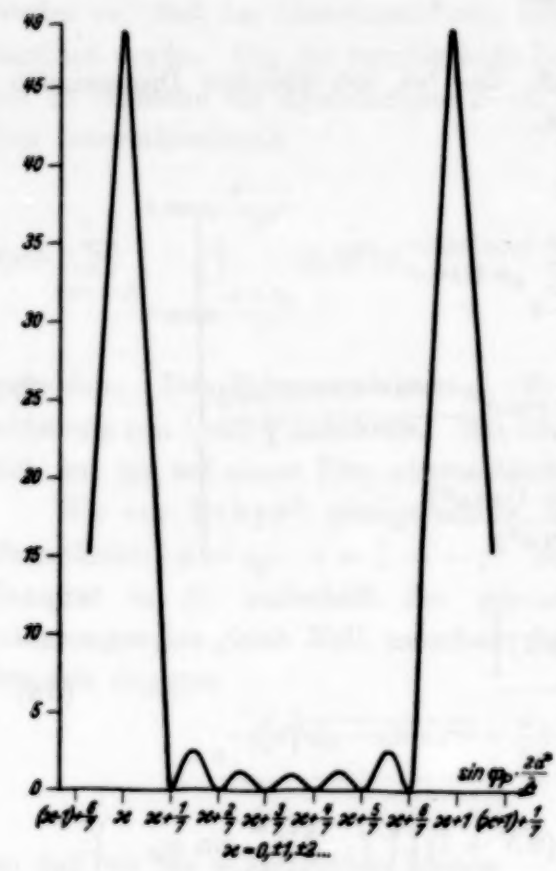


Fig. 2.
Darstellung der Gitterfunktion
$$\frac{\sin^2\left[2\pi\frac{a^*}{\lambda}(2N+1)\sin\varphi_P\right]}{\sin^2\left[2\pi\frac{a^*}{\lambda}\sin\varphi_P\right]}$$
für den Wert $N=3$.

Daß bei den von G. Heymer veröffentlichten Aufnahmen von Linsenrasterinterferenzen die Hauptmaxima sehr breit sind und die Nebenmaxima nicht hervortreten, ist wohl darauf zurückzuführen, daß bei ihm das Linsenraster nicht von *einer* ebenen Welle senkrecht durchsetzt wird — wie wir

es hier voraussetzten —, sondern von einer Vielzahl ebener Wellen mit kontinuierlich verschiedener Richtung. Heymer benutzt einen (beleuchteten) Spalt endlicher Breite, der sich in der Brennebene einer (Zylinder)-Linse befindet, zur Herstellung des das Raster durchsetzenden parallelen Lichtes. Außerdem ist N so groß, daß die Nebenmaxima kaum zu unterscheiden sein werden.

Anschließend sei noch — ohne Herleitung — eine andere Form der Formel für die Intensitätsverteilung angegeben, die man unter den gleichen Bedingungen bzw. Vernachlässigungen aus (2) erhält, wenn man statt mit der e-Funktion mit den trigonometrischen Funktionen rechnet. Man erhält dann[1])

$$I_P = \frac{(2N+1)}{\overline{W}_P}\left\{1 + 2\sum_{l=1}^{2N}\cos(\beta l)\right\} - 2\sum_{l=1}^{2N} l\cdot\cos(\beta l)$$

$$\text{mit}\quad \beta = 2\pi\frac{2a^*}{\lambda}\sin\varphi_P.$$

Handelt es sich bei den interferierenden Wellen nicht um ideale Kreiszylinderwellen, sondern um Wellen, deren Wellenfläche gegen die Kreiszylinderfläche deformiert ist, und sind die Koordinaten einer der zugehörigen Wellenflächen — etwa der Wellenfläche, die die Brennebene der Zylinderlinse Z—L berührt — durch die Parameterdarstellung

$$z = z_j(\vartheta), \qquad y = \eta_j + y_j(\vartheta)$$

[1]) Nach dieser Formel erhält man z. B. leicht folgende kleine Tabelle für $I_P \cdot \overline{W}_P$, die in Verbindung mit Fig. 2 ($N = 6M + 3$ mit $M = 0$) die Gitterfunktion gut charakterisiert.

$\sin\varphi_P$	$N=6M$	$6M+1$	$6M+2$	$6M+3$	$6M+4$	$6M+5$
$\frac{\lambda}{2a^*}\cdot K$	$(2N+1)^2$	$(2N+1)^2$	$(2N+1)^2$	$(2N+1)^2$	$(2N+1)^2$	$(2N+1)^2$
$\cdot(K+\frac{1}{12})$	1	$4+2\sqrt{3}=7{,}46$	$7+4\sqrt{3}=13{,}93$	$7+4\sqrt{3}=13{,}93$	$4+2\sqrt{3}=7{,}46$	1
$\cdot(K+\frac{2}{12})$	1	4	1	1	4	1
$\cdot(K+\frac{3}{12})$	1	1	1	1	1	1
$\cdot(K+\frac{4}{12})$	1	0	1	1	0	1
$\cdot(K+\frac{5}{12})$	1	$4-2\sqrt{3}=0{,}54$	$7-4\sqrt{3}=0{,}07$	$7-4\sqrt{3}=0{,}07$	$4-2\sqrt{3}=0{,}54$	1
$\cdot(K+\frac{6}{12})$	1	1	1	1	1	1
$\cdot(K+\frac{7}{12})$	1	$4-2\sqrt{3}=0{,}54$	$7-4\sqrt{3}=0{,}07$	$7-4\sqrt{3}=0{,}07$	$4-2\sqrt{3}=0{,}54$	1
$\cdot(K+\frac{8}{12})$	1	0	1	1	0	1
$\cdot(K+\frac{9}{12})$	1	1	1	1	1	1
$\cdot(K+\frac{10}{12})$	1	4	1	1	4	1
$\cdot(K+\frac{11}{12})$	1	$4+2\sqrt{3}=7{,}46$	$7+4\sqrt{3}=13{,}93$	$7+4\sqrt{3}=13{,}93$	$4+2\sqrt{3}=7{,}46$	1
$\cdot(K+1)$	$(2N+1)^2$	$(2N+1)^2$	$(2N+1)^2$	$(2N+1)^2$	$(2N+1)^2$	$(2N+1)^2$

gegeben, so gilt statt (2) für u_P näherungsweise — bis auf einen konstanten Phasenfaktor —

$$u_P = \frac{1}{\sqrt{W_P}} \cdot \sum_{j=-N}^{+N} e^{-ik\Phi_{j,P}},$$

wo

$$\Phi_{j,P} = \left(z_j(\vartheta) \frac{\sqrt{\left(\frac{\mathrm{d}\,z_j}{\mathrm{d}\,\vartheta}\right)^2 + \left(\frac{\mathrm{d}\,y_j}{\mathrm{d}\,\vartheta}\right)^2}}{\frac{\mathrm{d}\,y_j}{\mathrm{d}\,\vartheta}} \right)$$

für $\vartheta = \vartheta_{j,P}$, und $\vartheta_{j,P}$ sich aus der Gleichung

$$y_P = y_j(\vartheta) - z_j(\vartheta) \frac{\frac{\mathrm{d}\,z_j}{\mathrm{d}\,\vartheta}}{\frac{\mathrm{d}\,y_j}{\mathrm{d}\,\vartheta}}$$

durch Auflösen nach ϑ ergibt.

Berlin, Lehrstuhl für theoretische Optik an der Technischen Hochschule Berlin, im Juni 1934.

Über den Photoeffekt dünnster Schichten organischer Moleküle an der Grenze Wasser/Luft.

Von **H. Cassel** und **E. Tohmfor** in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Juli 1934.)

Der Photoeffekt von Anilin, Diphenylamin, Triphenylamin wurde in Abhängigkeit von der Flächendichte und von der Expositionsdauer gemessen und daraus auf den Anfangswert der Stromstärke extrapoliert. Di- und Triphenylamin üben keinen merklichen Einfluß auf die Oberflächenspannung aus. Dementsprechend läßt die ultramikroskopische Beobachtung aufgestreuten Quarzpulvers zusammenhängende kristalline Schollen erkennen. Die Strom-Flächendichtediagramme bieten Hinweise zur Abschätzung des molekularen Flächenbedarfs.

Der lichtelektrische Effekt[1]) organischer Verbindungen[2]) ist im Gaszustand[3]), in Lösung[4]) und im festen Zustand[5]) mehrfach untersucht worden. In letzterem Falle bedingt jedoch das niedrige elektrische Leitvermögen beträchtliche Schwierigkeiten[6]). Besser ist der Effekt an Grenzschichten zu untersuchen, wenn man leitende Unterlagen benutzt. Hierzu sind Metalle ungeeignet, weil sie selbst einen Effekt liefern. Man benutzt deshalb elektrolytisch leitende Flüssigkeiten.

Bei der Untersuchung von Farbstofflösungen kamen Lenard und seine Schüler[7]) zu dem Schluß, daß der Photoeffekt an der Grenze Wasser/Luft im Bereich nicht zu kurzer Wellenlängen (Quarzquecksilberlicht) von der Ausbildung fester Häute in der Oberflächenschicht herrühre.

Inzwischen ist jedoch an Ferrocyankaliumlösungen in demselben Wellenbereich die lichtelektrische Wirkung auch ohne nachweisliche Hautbildung beobachtet worden[8]). Der Photoeffekt ist also in diesem Falle den in der Oberfläche dispers verteilten Molekülen zuzuschreiben. Daher ist kein Grund mehr dafür vorhanden, die Erscheinung ausschließlich von festen Häuten zu erwarten.

Für eine genauere Untersuchung erscheinen allerdings Farbstofflösungen[9]) wegen ihrer schwer definierbaren Beschaffenheit wenig geeignet, ebensowenig elektrolytisch dissoziierte Stoffe, bei denen die Bestimmung der Flächendichte des undissoziierten Anteiles stets unsicher ist.

---

[1]) Vgl. B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen. Berlin 1928. — [2]) W. Hallwachs, Wied. Ann. **37**, 666, 1889. — [3]) J. Stark, Phys. ZS. **10**, 614, 1909. — [4]) M. Volmer, Ann. d. Phys. **40**, 755, 1913. — [5]) W. E. Pauli, ebenda (4) **40**, 677, 1913. — [6]) A. Byk u. H. Borck, Verh. d. Deutsch. phys. Ges. **12**, 621, 1910. — [7]) O. Rohde, Ann. d. Phys. **19**, 935, 1906. — [8]) W. Zimmermann, ebenda **80**, 329, 1926. — [9]) G. C. Schmidt, Wied. Ann. **64**, 708, 1898.

Der Versuch, die Flächendichte der in der Grenzschicht befindlichen aktiven Substanz und damit ihre molekulare lichtelektrische Wirksamkeit zu erfassen, wurde zuerst von E. Engelhardt[1]) an Lösungen von Dihydrocollidindicarbonsäure-diäthylester vorgenommen, indem zugleich Photoeffekt und Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Konzentration ermittelt wurden. Die hierbei auftretenden Photoeffekte sind stark vom Alter der Oberflächen abhängig.

Es scheint überhaupt keine photoaktiven Substanzen zu geben, die an der Oberfläche keiner Veränderung entweder durch die Luft, das Wasser oder die Bestrahlung[2]) unterliegen. Der Einfluß des Lichtes ist naturgemäß auch gar nicht zu vermeiden[3]), denn seine Absorption ist ja die Vorbedingung des Effektes, und die Abgabe von Elektronen bedeutet selbstverständlich einen kräftigen Eingriff in den Bau des Moleküls.

Jedoch läßt sich aus der durch diese Störungen komplizierten Erscheinung die photoelektrische Eigentümlichkeit der unveränderten Substanz erkennen, wenn man aus dem zeitlichen Verlauf der Stärke des Emissionsstromes auf den Anfangseffekt frisch hergestellter Oberflächen extrapoliert. Dieses Verfahren verspricht besonders dann Erfolg, wenn die zu untersuchende Substanz wenigstens gegen Einwirkungen von Wasser und Luft ohne Bestrahlung hinreichend unempfindlich ist, so daß nur der Einfluß des Lichtes berücksichtigt werden muß.

Die folgende Untersuchung erstreckt sich auf Lösungen von Anilin, dessen Flächendichte nach Messungen von C. Wagner[4]) bekannt ist und auf Schichten von Diphenylamin[5]) und Triphenylamin, welche in Hexanlösung[6]) auf die Oberfläche gebracht wurden.

Versuchsanordnung.

Ein doppelwandiges, metallisches Gehäuse diente als Photozelle, deren Kathode die in einem Nickeltrichter befindliche Flüssigkeitsoberfläche, deren Anode ein Platindrahtnetz war. Zur gleichmäßigen Temperierung floß Leitungswasser durch den Mantel, die Bernsteinisolationen wurden zwecks besserer Isolierung durch Heizwicklungen über der Durchschnittstemperatur der Zelle gehalten. Der Trichter tauchte in ein Vorratsgefäß, aus dem mittels gereinigter Druckluft Wasser bzw. Anilinlösung emporgedrückt wurde. Die Höhe des Flüssigkeitsspiegels wurde durch Einstellen des Meniskus auf das Fadenkreuz eines Meßmikroskops festgelegt. Durch ein Quarzfenster im Deckel der Zelle

---

[1]) Elisabeth Engelhardt, Dissertation. Berlin, Techn. Hochsch., 1931. — [2]) I. Gibson, ZS. f. phys. Chem. **23**, 349, 1897. — [3]) M. Roloff, ebenda **26**, 337, 1898. — [4]) C. Wagner, ebenda **143**, 389, 1929. — [5]) J. Stark u. W. Steubing, Phys. ZS. **9**, 481, 1908. — [6]) A. Byk u. H. Borck, l. c.

trat das Licht der 26 cm entfernten Quecksilberlampe und konnte durch einen Momentverschluß abgeblendet werden. Eine Hochspannungsbatterie, deren positiver Pol geerdet war, während der negative bei der Messung an den Trichter gelegt wurde, erzeugte zwischen Drahtnetz und Flüssigkeitsspiegel eine Potentialdifferenz von 690 Volt bei einem Abstand von 10 mm. Als Meßinstrument diente ein Lindemann-Quadrantelektrometer, dessen Nadel mit dem Drahtnetz leitend verbunden war und nur während der Messung enterdet wurde. Das Instrument hatte eine Kapazität von 1,3 cm, die ganze Anlage 25 cm. Die bestrahlte Wasserfläche betrug etwa 8 cm^2, der Trichterrand war dünn mit Paraffin überzogen.

Die Hexanlösungen wurden auf die Wasseroberfläche mittels einer Injektionsspritze aufgebracht, deren Kolben mit einem Mikrometergewinde versehen war.

So können Mengen dosiert werden, die nur Bruchteile monomolekularer Schichten enthalten (10^{-5} cm^3 je Skalenteil der Schraubentrommel).

Als Unterlage der Adsorptionsschicht diente doppelt destilliertes Wasser, welches selbst keinen Photoeffekt gab.

Die zur Untersuchung gelangenden Substanzen Diphenylamin und Triphenylamin wurden vor der Auflösung in dem Hexan zur Reinigung mehrfach aus Alkohol umkristallisiert. Da Anilin sich rasch an der Luft und bei Tageslicht unter Bräunung verändert, wurde es wiederholt im Vakuum unter Stickstoff bei rotem Licht, zum Schluß direkt in das braune Vorratsgefäß einer Mikrobürette hineindestilliert und im Dunkeln unter Stickstoff aufbewahrt. Erst kurz vor der Messung wurde die jeweils nötige Menge der farblosen Flüssigkeit in doppelt destilliertem Wasser gelöst. Solche Lösungen gaben innerhalb 2 Stunden reproduzierbare Meßergebnisse.

Die Beobachtungsergebnisse finden sich in der folgenden Tabelle.

Aufladung in Millivolt als Funktion der Zeit.

Anilin.

t sec	Moleküle/cm^2 $5{,}82 \cdot 10^{14}$ Millivolt	Moleküle/cm^2 $11{,}635 \cdot 10^{14}$ Millivolt	Moleküle/cm^2 $17{,}453 \cdot 10^{14}$ Millivolt	Beobachtungsfehler ±
5	12	24	36	5 %
10	36	66	120	3
15	68	123	232	3
20	100	182	292	3
25	136	256	400	3

Diphenylamin.

10^{13} Moleküle/cm^2: t sec	4,27 Millivolt	8,54 Millivolt	12,82 Millivolt	17,09 Millivolt	21,36 Millivolt	25,63 Millivolt	Beobachtungsfehler ±
10	13	27	41	59	86	124	4 %
35	48	100	155	218	316	458	3
70	104	222	358	508	764	1056	3
100	164	353	584				3

Triphenylamin.

10^{13} Moleküle/cm²: t sec	1,073 Millivolt	3,406 Millivolt	5,110 Millivolt	6,813 Millivolt	8,516 Millivolt	Beobachtungsfehler ±
10	32	86	168	324	496	3 %
15	44	116	232	464	696	3
20	56	160	312	600	880	3
30	76	232	444	876	1240	3
40	102	284	576			

Das Extrapolationsverfahren beruht auf der Überlegung, daß der emittierte Elektronenstrom von den unveränderten Molekülen m_u und von den veränderten m_v herrührt:

$$I = I_0 \cdot m_u + I \cdot m_v.$$

Dieser Ansatz führt dann zu der Formel:

$$C \cdot E = I_0 \cdot t + A \cdot t^2,$$

aus der relative Werte für die Anfangsstromstärken errechnet und in das Stromstärke-Flächendichte-Diagramm eingetragen wurden.

Der Verlauf der Anilinkurve zeigt, daß im Falle molekulardisperser Verteilung annähernd Proportionalität zwischen Photostrom und Flächendichte besteht. Diese Proportionalität ist aber umgekehrt kein Beweis für Molekulardispersität; denn es ist auch dann Proportionalität zu erwarten, wenn es sich um kondensierte Häutchen in Form mehr oder weniger zusammenhängender Schollen handelt. Das Kondensationsgebiet von Diphenylamin und Triphenylamin liegt nun unterhalb der hier beobachteten Flächendichten. Es entzieht sich nämlich die durch diese Substanzen hervorgerufene Erniedrigung der Oberflächenspannung des Wassers dem Nachweis durch die Messung nach der Abreißmethode mit Hilfe einer Kettenwaage (auf etwa $^1/_{50}$ dyn genau).

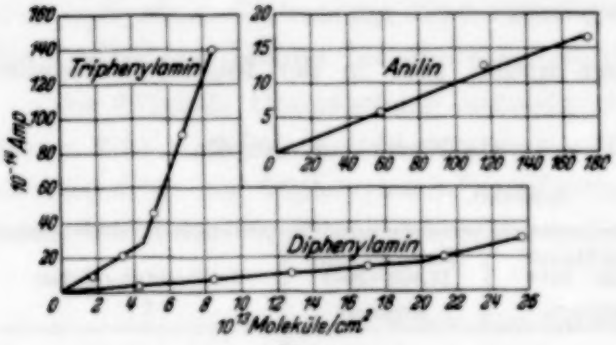


Fig. 1.

Der zweidimensionale Dampfdruck dieser Substanzen ist also äußerst klein. Ihre Kondensationsschichten müssen entweder größere zusammenhängende Schollen oder zweidimensionale Kolloidteilchen bilden, in ähnlicher Weise, wie hydrophobe Verbindungen entweder gänzlich unlöslich oder ohne merklichen osmotischen Druck kolloidal im Wasser löslich sind.

Zur Klärung dieser Frage wurden ultramikroskopische Beobachtungen der betreffenden Schichten vorgenommen. Die Versuchsanordnung wurde in Anlehnung an die Arbeit von Zocher und Stiebel[1]) mit besonderer Rücksicht auf die Reinhaltung der frisch erzeugten Oberflächen ausgebildet. Die Beobachtungen erfolgten in einer abgeschlossenen Kammer, in die die Substanzen mit Hilfe der beschriebenen Spritze eingebracht wurden und aus der das verdunstende Hexan mit gefilterter Luft ausgeblasen wurde (vgl. Fig. 2).

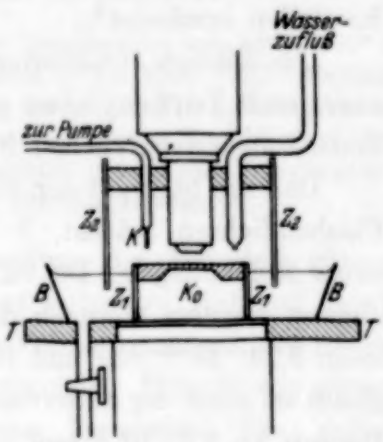


Fig. 2. Z_1, Z_2: Glaszylinder, B: Bakelitschale, T: Mikroskoptisch, K_0: Kardioidkondensor.

Die Schichten erzeugten als solche keine Beugungserscheinungen, konnten aber durch Bestäuben mit fettfreiem Quarzpulver indirekt im Dunkelfeld sichtbar gemacht werden. Gab man die Substanz in so niedriger Konzentration auf die Wasseroberfläche, daß noch keine zusammenhängende Schicht entstehen konnte, so erschienen nach dem Bestäuben im Gesichtsfeld einzelne Zonen mit gleichmäßig verteilten, leuchtenden Quarzteilchen neben dunklen Gebieten. Erhöhte man die Substanzmenge, so wuchs die Fläche der leuchtenden Stellen, um bei der zur monomolekularen Bedeckung ausreichenden Menge ein Feld gleichmäßig verteilter Quarzteilchen zu zeigen, das durch Anblasen mit einem schwachen Luftstrom zusammenhängend verschiebbar war.

Diese Versuche hatten für Diphenylamin und Triphenylamin das gleiche Ergebnis.

Daraus geht hervor, daß die untersuchten Substanzen nach dem Verdunsten des Hexans in Form einzelner Schollen von monomolekularer Dicke auf der Wasseroberfläche zurückbleiben.

Auf die Bildung zweidimensionaler Kolloidteilchen hätte man schließen müssen, entweder bei völliger Dunkelheit, wenn die viel größeren Quarzteilchen sofort benetzt werden und untersinken, oder wenn mehrere Kolloidteilchen am einzelnen Quarzteilchen haften bleiben, ohne als zusammenhängende Schicht verschiebbar zu sein.

Versuche, die Substanzen durch Veränderung des p_H-Wertes des Wassers zweidimensional zu peptisieren, hatten keinen Erfolg.

---

[1]) A. Zocher u. F. Stiebel, ZS. f. phys. Chem. (A) **147**, 401, 1930.

Die Beobachtungen stehen im Einklang mit Untersuchungen von Harkins und Morgan[1]) am Dibromanthracen, bei dem nachgewiesen ist, daß es auf der Wasseroberfläche als monomolekulare kristalline Haut ausgebreitet werden kann und bei größeren Mengen mit eingebetteten Kristallen erscheint[2]).

Um ähnlich strukturierte Gebilde scheint es sich auch bei Diphenylamin und Triphenylamin nach Überschreitung der für monomolekulare Bedeckung erforderlichen Flächendichte zu handeln.

Daß die Steilheit der Strom-Flächendichtekurven oberhalb bestimmter Flächendichten wächst, bildet also einen Hinweis auf die Ausbildung neuer Molekülagen. Die zu den „Knicken" der Kurven gehörigen Flächendichten ergeben hiernach den molekularen Flächenbedarf: für Diphenylamin $5{,}24 \cdot 10^{-15}$ cm² und für Triphenylamin $22{,}22 \cdot 10^{-15}$ cm². Zum Vergleich sei noch der anderweitig ermittelte[3]) Flächenbedarf des absorbierten Benzols zu $3{,}2 \cdot 10^{-15}$ cm² angeführt).

[1]) W. D. Harkins u. I. W. Morgan, Proc. Nat. Acad. Amer. **11**, 637, 1925. — [2]) E. Gorter u. F. Grendel, Proc. Amsterdam **29**, 9, 1926. — [3]) H. Cassel u. F. Salditt, ZS. f. phys. Chem. **155**, 321, 1931.

Berichtigung

zu dem Artikel: Elektronenbeugung in weiten Winkeln[1]).

Von **R. v. Meibom** und **E. Rupp.**

Den Satz auf S. 694, Zeile 11 und 12 lies richtig:

An (111) von Flußspat und Diamant trifft der Elektronenstrahl parallel (110) (Fig. 8 und 10) wie auch senkrecht (110) (Fig. 9) auf. In den Fig. 8 und 9...

[1]) ZS. f. Phys. **82**, 690, 1933.

Temperatureinfluß auf die Voltaspannung der Metalle[1]).

Von **G. Mönch** in Erlangen.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juni 1934.)

Metalle, die sich längere Zeit im Vakuum auf der Temperatur von etwa 400° C befanden, zeigen innerhalb der Meßgenauigkeit (etwa ± 1,5/1000 Volt) zwischen Zimmertemperatur und der bei der Vorbehandlung erreichten Höchsttemperatur keine temperaturbedingte Änderung der Voltaspannung. Dieses Ergebnis spricht mehr für die nach der Fermi-Diracschen Statistik geforderte Temperaturabhängigkeit der Voltaspannung als für die klassische.

Die neueren Arbeiten über die Voltaspannung der Metalle[2]) gingen vorwiegend von dem Gedanken aus, möglichst entgastes Material durch Ausglühen im Vakuum herzustellen, um so die Voltaspannungen des reinen Metalles und somit Materialkonstanten zu bestimmen. Fremde wie eigene Untersuchungen hatten folgendes gemeinsame Ergebnis: Die Voltaspannung kann durch Glühen der Metalle im Vakuum bis zu etwa 1 Volt verändert werden. Diese Beobachtung wurde mit der Annahme erklärt, daß sie durch die Abgabe bzw. Aufnahme der den Metallen anhaftenden oder in ihnen eingeschlossenen Gase bedingt wird.

Diese Versuche ließen aber auch vermuten, daß jeder Nachweis einer Temperaturabhängigkeit der Voltaspannung durch derartige Gaseinflüsse wahrscheinlich bis zur Unkenntlichkeit gestört würde. Eine Reproduzierbarkeit der Messungen schien aussichtslos.

Wenn die Temperaturabhängigkeit der Voltaspannung trotzdem untersucht wurde, so konnte es nur auf Grund neuer Erfahrungen gewagt werden. Im klassischen Fall beträgt die Änderung der Voltaspannung zwischen zwei Metallen nach einer gemeinsamen Temperaturänderung von 100° günstigen Falls $^1/_{100}$ Volt. Für den nichtklassischen Fall ist der zu erwartende Effekt einige Zehnerpotenzen kleiner[3]).

Größer ist die theoretisch zu erwartende Änderung, wenn man nicht die Voltaspannung zwischen zwei Metallen einmal bei tiefer, dann bei hoher Temperatur mißt, sondern die Voltaspannung zwischen ein und demselben Metall für zwei verschiedene Temperaturen feststellt.

---

[1]) Erlanger Habilitationsschrift, 3. Teil, Teil 1, 2 und 6 erscheinen in den Erlanger Berichten. — [2]) R. Vieweg, Ann. d. Phys. **74**, 146, 1924; G. Mönch, ZS. f. Phys. **47**, 522, 1928; E. Dubois, C. R. **184**, 1424, 1927; **186**, 1832, 1928; **189**, 93, 1929; **189**, 1260, 1929; Ann. de phys. (10) **14**, 627, 1930; Journ. de phys. et le Rad. (6) **8**, 104, 1927, (7) **2**, 49 S, 1931; H. Kösters, ZS. f. Phys. **66**, 807, 1930. — [3]) Siehe Erlanger Ber. 1934, „Voltaspannung, Austrittsarbeit und Thermospannung".

Wie für diesen Fall die theoretischen Aussagen lauten, soll folgende kurze Ableitung mit numerischen Beispielen zeigen. Die Voltaspannung V ist mit der Austrittsarbeit durch die Beziehung (siehe z. B. Eckart[1]) verknüpft:

$$\varepsilon (V_1 - V_2) = (W_{a2} - W_{a1}) - (W_{i2} - W_{i1}). \tag{1}$$

Die temperaturabhängigen, inneren Austrittsarbeiten W_{i1} und W_{i2} sind im Falle metallischer Leiter entsprechend (56)[2]) durch die Beziehung (34a)[2]) bestimmt. Es wird danach (1) bereits in zweiter Näherung:

$$\varepsilon (V_1 - V_2) = W_{a2} - W_{a1} - \left[\frac{h^2}{2m}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3}(n_2^{2/3} - n_1^{2/3}) - \frac{\pi^2 m k^2 T^2}{6h^2}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{-2/3}(n_2^{-2/3} - n_1^{-2/3})\right]. \tag{2}$$

Unter Berücksichtigung von Formel (42a) im Sommerfeldschen Aufsatz $\lambda = \left(\frac{8\pi}{3n}\right)^{1/3}$ folgt:

$$\varepsilon (V_1 - V_2) = W_{a2} - W_{a1} - \left[\frac{h^2}{2m}\left(\frac{1}{\lambda_2^2} - \frac{1}{\lambda_1^2}\right) - \frac{\pi^2 m k^2}{6h^2}(\lambda_2^2 - \lambda_1^2)\, T^2\right]^{3}). \tag{3}$$

Wird die Voltaspannung Metall—Vakuum bei der Temperatur T' mit der Voltaspannung bei T'' (wobei $T'' > T'$ sein soll) verglichen und vorausgesetzt, daß W_a von der Temperatur unabhängig, außerdem die Elektronenkonzentration im Vakuum n_0 praktisch gleich Null ist und $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda$ geschrieben wird, so geht (3) in folgende Beziehung über:

$$\varepsilon (V'' - V') = \frac{\pi^2 m k^2 \lambda^2}{6h^2}(T''^2 - T'^2). \tag{4}$$

Ihr gegenüber steht der klassische Ausdruck[4]):

$$\varepsilon (\varphi'' - \varphi') = k (T'' - T') \ln n. \tag{5}$$

Überschlagsmäßig wird $(V'' - V')$ für $\lambda = 5 \cdot 10^{-8}$ cm, $T'' = 400^0$ abs., $T' = 300^0$ abs., also für die Temperaturdifferenz von 100^0 von der Größe 10^{-4} Volt; $(\varphi'' - \varphi')$ hingegen für $n = 10^{22}$ etwa 0,4 Volt. Beide Gleichungen geben die Temperaturabhängigkeit der Voltaspannung in einer

---

[1]) C. Eckart, ZS. f. Phys. **47**, 39, 1928, Formel 4. — [2]) (56) und (34a) beziehen sich auf Sommerfeld, Aufsatz ZS. f. Phys. **47**, 1, 1928. — [3]) Die entsprechende klassische Beziehung siehe R. Fürth, ZS. f. Phys. **68**, 750, 1931, Formel (18). — [4]) Bei der Ableitung dieser Beziehung darf n_0 wegen $\log n_0 = -\infty$ nicht gleich Null gesetzt werden. Tatsächlich sind die Kathode und Anode durch einen Elektronenstrahl, also durch einen Raum der Elektronen dichte > 10 für 1 cm³ überbrückt. Sicher kann aber $\ln n_0$ gegenüber $\ln n$ vernachlässigt werden. Deswegen enthält (5) schließlich nur noch $\ln n$.

derart unterschiedlichen Größenordnung wieder, daß eine experimentelle Entscheidung zu Gunsten der einen Beziehung zu erhoffen war.

Experimentelle Anordnung.

Meßmethode. Den bisherigen persönlichen Erfahrungen entsprechend wurde die Kennlinienmethode (unter Verwendung eines Elektronenstrahles) benutzt. Die Ströme zwischen Glühkathode (Fig. 1) und Anode A wurden durch Aufladezeiten eines Quadrantelektrometers El (Empfindlichkeit etwa 2000 Skt. pro Volt) in Abhängigkeit von der Spannung V_1 ge-

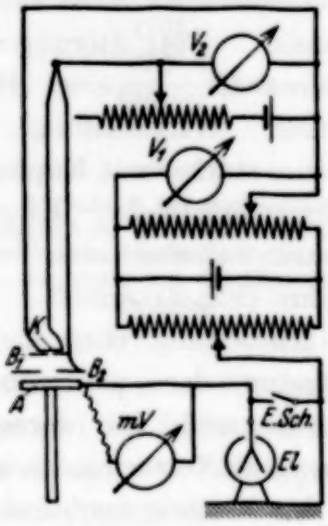


Fig. 1. Schaltung zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Voltaspannung einer Metallanode (A). <: Thermoelement.

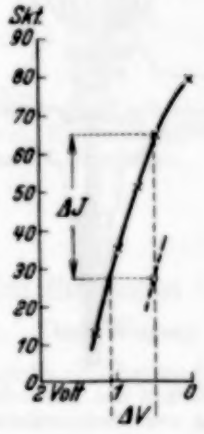


Fig. 2. Bestimmung der Voltaspannungsänderung ΔV aus der Verschiebung der Kennlinie von Kurve ××× zur Kurve ○○○ durch Messung einer einzigen Stromänderung ΔJ.

messen. Aus der Steilheit der Emissionskennlinie läßt sich bei Änderung des Emissionsstromes ΔJ (Fig. 2) die Änderung ΔV der Voltaspannung ablesen. Dieses schon von H. Kösters (a. a. O.) angegebene Verfahren macht eine zweite Anode zum Vergleich unnötig. Es muß nur streng darauf geachtet werden, daß keine Emissionsstromschwankungen mit der Zeit vorkommen.

Versuchsrohr, Anode. Die leichte Auswechselbarkeit der Anode und ihre Heizbarkeit erforderten eine bestimmte Art des Versuchsrohres (Fig. 3). Das Auswechseln der plattenförmigen Anode erfolgte durch das aufgesprengte Glasrohr R_4. Die eingeführte Platte konnte auf dem Kupfertisch A mit Schrauben befestigt werden, wobei die aufgesprengten Röhren R_1 und R_2 die Einführung eines Schraubenziehers ermöglichten.

Als besondere experimentelle Schwierigkeit stellte sich die Heizung der Anode heraus. Ein von außen geheiztes Glasgefäß, das allmählich die Anode erwärmt, schien nicht angängig, da hierbei stets die Temperatur der Glaswand höher als die der Anode sein wird, wodurch die Destillation der an der Glaswand haftenden Unreinlichkeiten auf die Anode erfolgt. Um diese Verunreinigungen zu vermeiden, muß die Anode für sich erhitzt werden. Verschiedene diese Forderung erfüllende Anordnungen mit elektrischer Heizung versagten, weil bei der Temperaturerhöhung Störungen an dem mit der Anode verbundenen Elektrometer auftraten. Die Störungen verschwanden bei einer Heizung durch Wärmeleitung. Ein 6 mm starker mit Kupferkappe eingeschmolzener Kupferstab wurde außerhalb des Versuchsrohrs (Fig. 3) erhitzt. Durch Wärmeleitung stieg die Temperatur der plattenförmigen Anode und des daraut befestigten Versuchsmaterials.

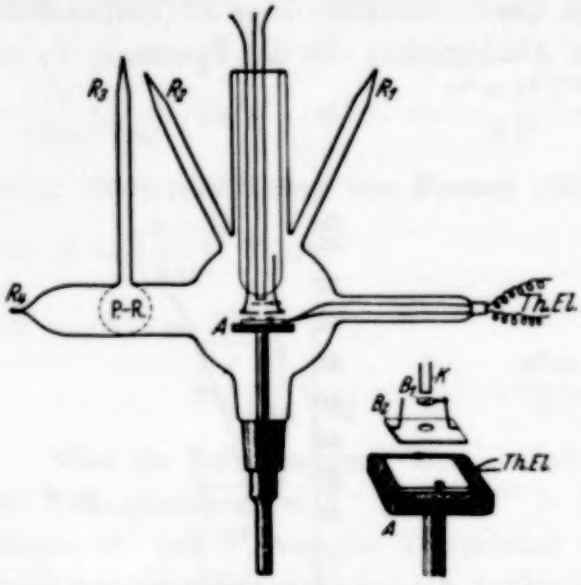


Fig. 3. Skizze des Versuchsrohres zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Voltaspannung zwischen ein und derselben Anode im kalten und warmen Zustand.

Die Messung wurde bei fallender Temperatur, die thermoelektrisch bestimmt wurde, ausgeführt. Das für die Temperaturbestimmung benutzte Millivoltmeter wurde isoliert und elektrostatisch geschützt aufgestellt, da es mit dem Quadrantenpaar, dessen Aufladung gemessen wurde, leitend verbunden war.

Kathode. Die Bauart der Kathode mußte die Rückwirkung der heißen Anode auf den Glühfaden unterbinden. Eine geringe Erwärmung der Zuleitungsdrähte zur Glühkathode erhöhte den Widerstand des Heizstromkreises so merklich, daß eine beträchtliche Änderung der Voltaspannung vorgetäuscht wurde[1]). Diese Beeinflussung konnte durch eine Bauart der Kathodeneinschmelzung, wie sie Fig. 4 zeigt, vermieden werden.

Die Glühkathode (Fig. 4) ist von einem doppelwandigen Metallmantel umgeben, der durch fließendes Wasser, wie auch die Zuleitungsdrähte, auf

[1]) Diese Fehlerquelle wurde eingehend untersucht, zur Feststellung ihrer Größe ein Stück der Zuleitung im elektrischen Ofen erwärmt.

gleicher Temperatur gehalten wird. Dieser Doppelmantel besteht aus zwei hart verlöteten, in Glas eingeschmolzenen Kupferkappen. Eine Bohrung durch beide Kuppen wirkt für den von K ausgehenden Elektronenstrahl als Blende B_2. Fig. 5 gibt eine einfachere Anordnung wieder. Die Kathode

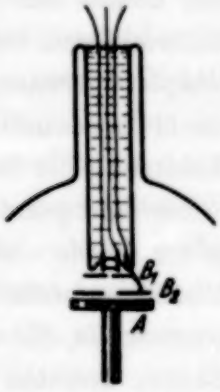


Fig. 4. Kathode K mit wassergekühltem Kupfermantel B_2 und Zuführungsdrähten zur Verhinderung einer Rückwirkung der Anodentemperatur auf die Emission der Kathode.

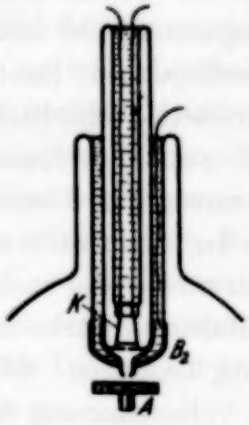


Fig. 5. Kathode K mit wassergekühlten Zuführungsdrähten und Glaswänden.

befindet sich in einer Glasmulde. Auch hier kühlt fließendes Wasser das Glasrohr und die Leitungsdrähte des Glühfadens. Das Wasser wird dazu auf den Grund der Röhre gedrückt und am oberen Rohrrand mit einer Wasserstrahlpumpe wieder abgesaugt. B_1 und B_2 blenden die Emission eines kurzen Stückes vom Glühfaden aus.

Ergebnisse. Fig. 6 enthält Beispiele von Meßergebnissen an Aluminium und Eisen. Von einer Temperaturänderung der Größe auch nur 0,1 Volt für 100° Temperaturunterschied, wie sie nach Gleichung (5) zu erwarten gewesen wäre, kann keine Rede sein. Eine in Fig. 7 wiedergegebene genauere Messung zeigt für 100° Temperaturdifferenz keine Änderung der Voltaspannung innerhalb der Meßgenauigkeit. Sie muß also kleiner als etwa 0,003 Volt sein.

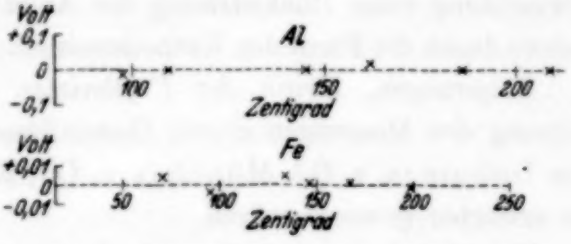


Fig. 6. Ergebnisse an Al und Fe mittlerer Messgenauigkeit, die keine Änderung der Voltaspannung mit der Temperatur zeigen.

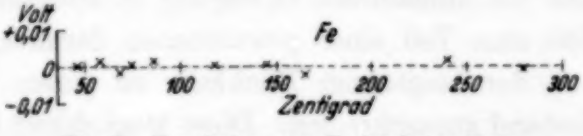


Fig. 7. Ergebnisse an Fe höchster Meßgenauigkeit, die keine Änderung der Voltaspannung mit der Temperatur zeigen.

Wenn die Meßgenauigkeit auch nicht ausreicht, um eine Abhängigkeit wie sie Gleichung (4) fordert, zu erfassen, so widerspricht sie ihr doch nicht im Gegensatz zu der Beziehung (5). Dem nichtklassischen Ausdruck (4) muß demgemäß gegenüber dem klassischen (5) der Vorzug gegeben werden.

Kritik der Versuchsbedingungen. Das obige Ergebnis, die Konstanz der Voltaspannung bei Änderung der Temperatur, konnte nur bei besten Vakuumbedingungen, Sauberkeit des Versuchsmaterials und vollständiger Störungsfreiheit beobachtet werden. Die Versuchsplatten waren vor dem Einsetzen, den Ergebnissen Endes[1]) entsprechend abgesandet worden. Die Erwärmung des Glasgefäßes trat nach der Erhitzung der Metallanode ein, die in der Temperatur stets höher als die der Glaswand gehalten wurde. Schließlich wurde erst nach häufiger Erwärmung der Anode und nachdem sich die Glühstromstärke auf einen konstanten Wert eingestellt hatte, mit der Messung begonnen. Schwankungen im Glühstromkreis, die eine Änderung der Voltaspannung hätten vortäuschen können, konnten an einem parallel zum Glühfaden gelegten Voltmeter beobachtet werden. Eine Veränderung der Heizspannung von nur 0,5 Millivolt war noch am Voltmeter V_2 (Fig. 1) ablesbar. Durch diese Vorsichtsmaßnahme wurde die Schwäche der Kennlinienmethode, daß sich nämlich Emissionsschwankungen genau so wie die Änderungen der Voltaspannung bemerkbar machen und mit ihr verwechselt werden können, auf ein Mindestmaß herabgesetzt.

Eine der wichtigsten Vorsichtsmaßnahmen der Anordnung war die Vermeidung einer Rückwirkung der Anodentemperatur auf die des Glühfadens durch die Form der Kathodeneinschmelzung mit der Wasserkühlung.

Folgerungen, Kritik des Ergebnisses. Erstaunlich war die geringe Störung der Messungen durch Gaseinflüsse, wie sie nach Beobachtungen von Dubois (a. a. O.), Mönch (a. a. O.), Klumb[2]) und Kösters (a. a. O.) zu erwarten gewesen wären.

Es scheint mir naheliegend, die von den letztgenannten Verfassern beobachtete Änderung der Voltaspannung nach dem Glühen der Metalle und die allmähliche Bewegung in Richtung des Ausgangswertes mit der Zeit zum Teil einer gewaltsamen Strukturänderung der Metalloberfläche und der langsamen Rückkehr zu einem dem Ausgangspunkt ähnlichen Zustand zuzuschreiben. Diese Möglichkeit ist gegenüber der Gasbeladungstheorie noch nicht berücksichtigt worden.

Auf Grund der mit dieser Untersuchung gewonnenen Erfahrung wäre demnach ein lang andauerndes Erwärmen der Metalle um ein paar hundert

[1]) W. Ende, Phys. ZS. **30**, 477, 1929. — [2]) H. Klumb, ZS. f. Phys. **47**, 652, 1928.

Grad im Hochvakuum der gewalttätigen Methode des Glühens als Säuberung der Metalloberfläche vorzuziehen, sofern man eine Konstanz der Voltaspannung anstrebt. Eine Gasfreiheit des Metallinneren wird hierdurch kaum erreicht und deswegen das Verfahren vorwiegend auf dünnere Metallschichten in Röhren, die ständig an der Pumpe liegen, beschränkt sein.

Es erscheint nach dem bisher Gesagten vielleicht gewagt, den Befund der Temperaturunabhängigkeit der Voltaspannung an wahrscheinlich ungenügend entgasten Metallen ohne weiteres auf gasfreie Metalle zu übertragen. Da sich aber bekanntlich Gaseinflüsse durch Inkonstanz oder Unreproduzierbarkeit der Meßergebnisse bemerkbar machen und es außerdem — wie eine spätere Veröffentlichung zeigen wird — feste Substanzen gibt, die sicher noch gashaltig sind (z. B. Cu_2O) und bei denen man eine *reproduzierbare* Änderung der Voltaspannung mit der Temperatur findet, so liegt es nahe, aus dem vorstehenden Ergebnis die Temperaturunabhängigkeit der Voltaspannung für Metalle zu entnehmen.

Den Vereinigten Sauerstoffwerken G. m. b. H. Nürnberg danke ich für die freundliche, kostenlose Überlassung von flüssiger Luft.

Erlangen, Physikalisches Institut der Universität, Juni 1934.

Die Druckabhängigkeit des Restionisationsstromes in ihrer Beziehung zu der Ultrastrahlungsmessung.

Von **P. Pfundt** in Stuttgart.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Juni 1934.)

Es wird die Druckabhängigkeit des Restionisationsstromes einer Hochdruckionisationskammer mit CO_2 als Füllgas untersucht. Die Deutung der gefundenen Druckkurve wird durch Messungen an einer Ionisationskammer mit künstlich vergrößerter Restionisation bestätigt. Der störende Einfluß der Druckabhängigkeit des Reststromes auf die Untersuchung der Strom-Druckkurve bei Ultrastrahlung wird an verschiedenen Ionisationskammern gezeigt. — Zwei bei Kammerfüllung 29,4 und 1 Atm. CO_2 im Bodensee aufgenommene Absorptionskurven der Ultrastrahlung können nach Abzug des jeweiligen Restganges durch Multiplikation mit einem konstanten Faktor (1/10,2) zur Deckung gebracht werden.

Einleitung und Problemstellung. Die Restionisation, d. h. die nach Abschirmung aller äußeren ionisierenden Strahlen in einer Ionisationskammer (infolge unvermeidlicher radioaktiver Beimengungen im Kammermaterial) übrigbleibende Ionisation, spielt bei allen Ultrastrahlungsmessungen eine große, häufig sogar eine sehr störende Rolle. Dies ist besonders dann der Fall, wenn hinter großen Absorberdicken die härtesten Komponenten der Ultrastrahlung mit der Ionisationskammer untersucht werden sollen, wie z. B. bei den Messungen von E. Regener[1]) im Bodensee. Auch wenn, wie es bei solchen Messungen üblich ist, Hochdruckionisationskammern benutzt werden, wird schließlich hinter genügend großer Absorberdicke die Ultrastrahlungsintensität kleiner werden als die Restionisation. Dabei kann die Frage nach der Aufteilung des hinter großen Absorberdicken gemessenen Ionisationsstromes in den durch die Ultrastrahlung erzeugten und den auf die Restionisation entfallenden Anteil nur bedingungsweise gelöst werden, z. B. durch die Annahme, daß die Ultrastrahlung nach Durchdringung einer genügend großen Absorberschicht merklich durch eine einzige Komponente mit bestimmtem Absorptionskoeffizienten bedingt ist[2]). Es bleibt dabei nicht ausgeschlossen, daß in der so erhaltenen Restionisation noch Ultrastrahlungskomponenten von sehr viel größerer Härte und sehr viel kleinerer Intensität enthalten sind.

---

[1]) E. Regener, ZS. f. Phys. **74**, 433, 1932; Phys. ZS. **34**, 30C, 1933. — [2]) Vgl. W. Kramer, ZS. f. Phys. **85**, 411, 1933.

Eine besondere Rolle spielt bei diesen Fragen die Abhängigkeit des gemessenen Ionisationsstromes vom Druck des Füllgases in der Ionisationskammer. Der Anteil des Stromes, der von der Ultrastrahlung herrührt, erweist sich dabei dem Drucke (der Dichte) des Füllgases *nicht* proportional[1]). sondern steigt mit zunehmendem Druck immer langsamer, und zwar, wie aus einer Arbeit von B. Gross[2]) hervorgeht, in erster Linie wegen Abnahme des Sättigungsgrades mit steigendem Druck. Noch komplizierter ist die Abhängigkeit desjenigen Anteils des Stromes, der von der Restionisation herrührt. Der größte Teil dieser Ionisation wird in den meisten Fällen durch die α-Strahlung aus den Kammerwänden erzeugt sein. Bei den gebräuchlichsten Formen der Ionisationskammern (Stiftelektrode in zylindrischem oder kugelförmigem Hohlraum) sind wegen der Kolonnenionisation[3]) die Sättigungsverhältnisse für eine solche Strahlung — wie man schon aus alten Messungen von E. Regener[4]) weiß — besonders ungünstig. Bei höheren Drucken kommt es sogar wegen steigenden Sättigungsdefizits und wegen der Abnahme der α-Strahlenreichweite allmählich zu einer Unterdrückung des Stromes, der von der α-Strahlen-Restionisation herrührt. Andererseits macht sich bei höheren Drucken ein Strom bemerkbar, der durch eine β-Strahlung aus den Kammerwänden hervorgerufen wird.

Für eine weitere Erfassung der harten Komponenten der Ultrastrahlung ist eine genaue Kenntnis sowohl des Restionisationsstromes selbst als auch dessen Druckabhängigkeit unerläßlich; letzteres deshalb, weil nur unter Berücksichtigung des Druckverlaufs des Reststromes die Druckabhängigkeit des von der Ultrastrahlung herrührenden Ionisationsstromes, insbesondere für deren härtere Komponenten, erfaßt werden kann. Ich habe daher auf Anregung von Prof. Dr. E. Regener die Druckabhängigkeit des Restionisationsstromes und ihre Beziehung zu der Ultrastrahlungsmessung untersucht. Als Anwendung der gewonnenen Resultate auf das Ultrastrahlungsproblem wurde eine Untersuchung darüber angestellt, ob sich mit der von uns benutzten Apparatur eine Intensitätsabhängigkeit der

---

[1]) E. G. Steinke, ZS. f. Phys. **48**, 647, 1928; G. Hoffmann, ebenda **69**, 703, 1931; R. A. Millikan u. J. S. Bowen, Nature **128**, 582, 1931; J. W. Broxon, Phys. Rev. **42**, 321, 1932; A. H. Compton u. J. J. Hopfield, ebenda **41**, 539, 1932; J. J. Hopfield, ebenda **43**, 675, 1933, und andere; vgl. auch die Messungen von H. A. Erikson, Phys. Rev. **27**, 473, 1908; R. M. Sievert, Nature **129**, 792, 1932, woselbst bei extremen Drucken für Ra γ-Strahlenionisation sogar eine Abnahme des Stromes gefunden wird. — [2]) B. Gross, ZS. f. Phys. **80**, 125, 1933. — [3]) G. Jaffé, Ann. d. Phys. **42**, 303, 1913; Phys. ZS. **30**, 849, 1929. — [4]) E. Regener, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 1086, 1911, Fig. 2.

Form der Ionisationsstrom-Druckkurve für Ultrastrahlung nachweisen läßt. Das, wie wir vorwegnehmen, negative Resultat derselben zeigt, daß eine solche Abhängigkeit sehr gering ist.

Vor einer ersten von E. Regener[1]) gegebenen Mitteilung über die Hauptresultate dieser Arbeit lagen noch keine Messungen über die Abhängigkeit des Restionisationsstromes vom Druck vor. Inzwischen ist auch von anderen Forschern dieses Thema bearbeitet worden: R. A. Millikan[2]) stellt fest, daß die Restwerte seiner Ionisationskammern bei 1 Atm. größer sind als bei 30 Atm. Gasfüllung. E. G. Steinke und H. Schindler[3]) gewinnen die Druckabhängigkeit des Restganges einer Ionisationskammer auf indirektem Wege: Der Vergleich der Stromdruckkurven für Ra-γ-Strahlung und für Ultrastrahlung (einschließlich Restionisation) ergibt, nach der Reduktion auf gleiche Absolutwerte für hohe Drucke[4]), eine Differenz der beiden Kurven, die gegen niedere Drucke zu ansteigt, in der Gegend von etwa 1 Atm. ein Maximum erreicht und bei noch niederen Drucken wieder verschwindet. Die Differenzkurve wird als Druckabhängigkeit des Reststromes interpretiert. Bei diesem Verfahren wird vorausgesetzt, daß die γ- und die (reine) Ultrastrahlungsdruckkurve für *alle* Drucke konform verlaufen; eine Annahme, die für niedere Drucke durch eine direkte Messung der Restdruckkurve noch gerechtfertigt werden muß. — Im Anschluß an unsere Messungen hat auch J. Priebsch[5]) die Druckabhängigkeit des Restganges in einem Kolhörster-Apparat mit verschiedenen Gasfüllungen untersucht.

Meßanordnung. Zu unseren Hauptmessungen verwendeten wir die von E. Regener[6]) entwickelte und zu seinen Messungen im Bodensee benutzte Hochdruckionisationskammer[7]). Da sie an dem angeführten Orte ausführlich beschrieben ist, begnügen wir uns mit der Wiedergabe einer Ansicht der im Gestell montierten Bombe (Fig. 1). Es sind an ihr gegenüber früher einige Veränderungen angebracht: Der Systemträger des Fadenelektrometers sitzt nicht mehr auf dem Durchführungsbernstein, sondern an einem besonderen, an der Elektrometer-Gehäusewand horizontal angebrachten Bernsteinsockel und ist mit der zentralen Stiftelektrode durch einen dünnen Draht leitend verbunden. Auf diese Weise wird eine Beeinträchtigung des Elektrometers durch Verschiebungen, die der Durch-

[1]) E. Regener, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **12**, 45, 1931. — [2]) R. A. Millikan, Phys. Rev. (2) **39**, 397, 1932, Nr. 3. — [3]) E. G. Steinke u. H. Schindler, Naturwissensch. **20**, 15, 1932. — [4]) Der Restwert für hohe Drucke wurde schätzungsweise angenommen. — [5]) J. Priebsch, ZS. f. Phys. **85**, 448, 1933. — [6]) E. Regener, ebenda **74**, 433, 1932. — [7]) Im folgenden auch kurz „Bodenseebombe" genannt.

führungsbernstein bei Druckänderungen in der Ionisationskammer erleidet[1]), vollständig vermieden. Neu angebracht ist ferner das zwischen Schutzrohr und Gehäusewand befindliche Trocknungsgefäß mit P_2O_5, welches bequem beim Öffnen der oberen Verschlußkappe während der Bedienung des Apparates ausgewechselt werden kann. Es hat den Zweck, zu verhindern, daß durch häufiges Öffnen der Verschlußkappe bei langen Meßreihen allmählich Feuchtigkeit in den Elektrometerraum eindringt, wodurch dessen Natriumtrocknung zu rasch verbraucht würde.

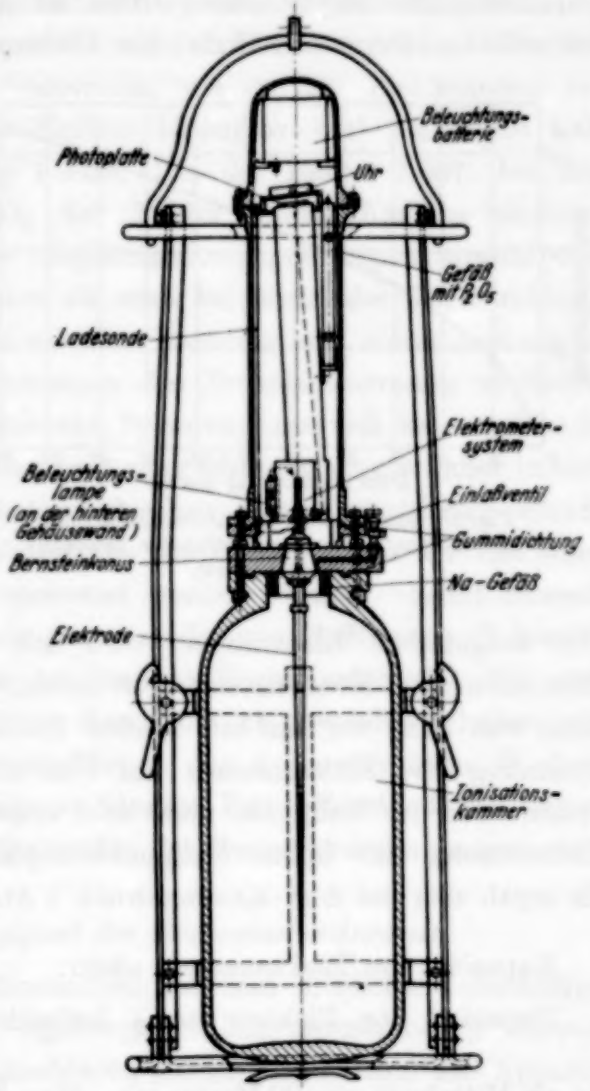


Fig. 1. Die „Bodenseebombe" (Maßstab 1 : 13,6).

Große Sorgfalt wurde auf die Reinigung der Bernsteinisolatoren verwandt. Im wesentlichen hielten wir uns dabei an die von E. Leiste[2]) gegebenen Richtlinien. Zum Schluß wurden die Bernsteinoberflächen mit Baumwollflanell abgerieben, der vorher 24 Stunden in einem Soxleth-Apparat mit Äther extrahiert worden war. Dabei sich absetzende Fasern wurden durch Wegblasen mit trockener, staubfreier Luft beseitigt. Den Erfolg dieser Maßnahmen zeigt Fig. 2: Der Verlauf der Druckabhängigkeit des Restionisationsstromes ist für ganz *niedere* Drucke in großem Maßstab dargestellt. Die Extrapolation der Kurve auf den Druck Null mm Hg ergibt einen nicht mehr feststellbaren Wert für den Isolationsstrom; er wurde daher bei allen unseren Messungen unberücksichtigt gelassen. — Das Elektrometer war so justiert, daß nur der Bereich von 300 bis 500 Volt

[1]) Siehe E. Regener, l. c. — [2]) E. Leiste, ZS. f. Phys. **62**, 646, 1930.

auf der Photoplatte zur Abbildung gelangte. Die Spannungseichung ergab praktisch Linearität zwischen Spannung und Ausschlag des Fadenbildes auf der Photoplatte (1 mm ~ 3,6 Volt). Die Eichkurve hat sich als etwas temperaturabhängig erwiesen, indem sie mit der Temperatur reversible Parallelverschiebungen erfuhr. Dies ist auf die Wärmeausdehnung des horizontalen Bernsteinsockels des Elektrometers zurückzuführen. Die mit der Bodenseebombe gemessenen, hier mitzuteilenden Kurven wurden alle bei der Temperatur + 4° C aufgenommen; Temperaturkorrektionen waren also keinerlei erforderlich.

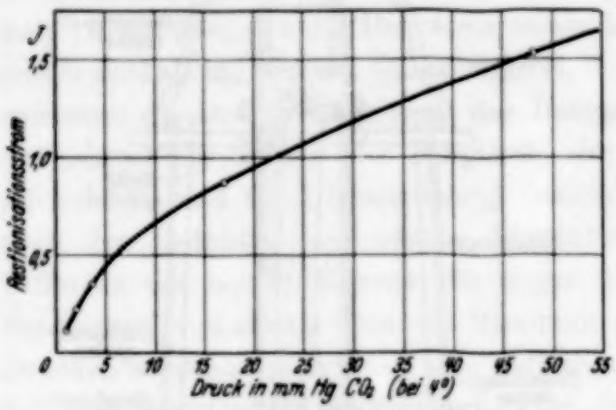


Fig. 2. Bestimmung des Isolationsstromes (Restionisation bei ganz niederen Drucken des Füllgases).

Die Kapazität des Elektrometers (einschließlich Ionisationskammer) wurde durch Kompensation einer auf das Elektrometer gebrachten Ladung bestimmt: Das aufgeladene Elektrometer wird mit der isolierten Belegung eines (Harmsschen) Kondensators verbunden, dessen andere Belegung sodann von Erde weg auf ein solches Potential gebracht wird, daß die Spannung des Elektrometers auf Null absinkt. — Da das Registrierelektrometer im Nullpunkt nicht sehr empfindlich ist, wurde ein zweites Elektrometer mit hoher Nullpunktsempfindlichkeit parallel geschaltet. Es ergab sich bei dem Kammerdruck 1 Atm. CO_2 für die

Kapazität des Elektrometers allein:	4,67 cm ± 0,03,
Kapazität von Elektrometer + Ionisationskammer:	18,47 cm ± 0,05

je als Mittelwert aus 20 Messungen. Eine Abhängigkeit der Elektrometerkapazität von der Spannung konnte innerhalb des Bereichs 300 bis 500 Volt nicht festgestellt werden. Dagegen war die Zunahme der Kapazität der Ionisationskammer bei steigendem Druck von 4 Atm. an aufwärts auf unsere Meßresultate von Einfluß. P. Kraus[1]) hat die Kapazität unserer Kammer in Funktion des Druckes bei CO_2-Füllung gemessen und dabei festgestellt, daß sie langsamer zunimmt, als auf Grund der Druckabhängig-

[1]) P. Kraus, ZS. f. Phys. **88**, 99, 1934.

keit der Dielektrizitätskonstante[1]) dieses Gases zu erwarten wäre, woraus sich ergibt, daß etwa $^1/_3$ der Kammerkapazität auf die Bernsteindurchführung der zentralen Stiftelektrode entfällt, was durch Rechnung bestätigt wird. Demzufolge haben wir für die restlichen $^2/_3$ der Kammerkapazität den aus der Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante des Füllgases CO_2 zu erwartenden Anstieg der Kapazität mit dem Druck angesetzt. Für die Umrechnung des stündlichen Voltabfalls, wie er vom Elektrometer registriert wird, auf die übliche Einheit Ionenpaare/cm^3 · sec ergibt sich hieraus bei der Kammerfüllung 1 Atm. CO_2 der Faktor 1,067, bei der Kammerfüllung 29,6 Atm. CO_2 der Faktor 1,089 (Kammervolumen: 33,5 l). Die Auswertung der Registriermessungen ergab sowohl bei den Messungen der Restionisation als auch bei denen der Ultrastrahlung keine Abhängigkeit des Stromes von der Spannung bzw. wurde eine solche durch die statistischen Schwankungen des Ionisationsstromes verdeckt. Außerdem ist die für das benutzte Spannungsintervall zu erwartende Abhängigkeit sehr klein. Als Ergebnis einer Messung diente daher immer der Mittelwert der auf der photographischen Platte registrierten stündlichen (oder halbstündlichen) Voltabfälle des Elektrometers, die mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,02% ausgewertet werden können. Recht störend bei den Messungen der Restionisation war der von E. Regener[2]) bereits diskutierte Anstieg des Stromes bei längerer Registrierdauer[3]). Um eine Verfälschung unserer Meßresultate durch ihn zu vermeiden, haben wir darauf geachtet, daß die Verschlußkappe des Apparates beim Wechsel der photographischen Platte immer längere Zeit offenstand; außerdem wurden immer nur die ersten 48 Stunden der Registrierungen ausgewertet.

I. Die Druckabhängigkeit des Restionisationsstromes.

Bei der Messung der Restionisation hat man möglichst vollständige Abschirmung von Ultra- und Umgebungsstrahlung anzustreben[4]). Hierzu können verschiedene Wege eingeschlagen werden. Man kann den Apparat

[1]) Entsprechend den Messungen von H. H. Uhlig, J. G. Kirkwood u. F. G. Keyes, Journ. chem. phys. **1**, 155, 1933. — [2]) E. Regener, ZS. f. Phys. **74**, 440, 1932. — [3]) Leider erst nach Abschluß unserer Messungen konnte seine Ursache durch E. Mayer (Diplomarbeit Stuttgart 1933) endgültig festgestellt werden: Die in die Verschlußkappe eingebauten Beleuchtungsbatterien (Trockenbatterien) geben dauernd etwas Emanation ab. Diese diffundiert allmählich in den Elektrometerraum und erhöht so langsam dessen Restionisation. — [4]) Bei den — wie in unserem Fall — nach dem Prinzip der Entladung eines aufgeladenen Elektrometers arbeitenden Apparaten ist in der so bestimmten „Restionisation" noch der Isolationsstrom enthalten. Wie erwähnt, war er in unserer Kammer vernachlässigbar klein.

in ein sehr tiefes Bergwerk bringen, wo man annehmen kann, daß die Ultrastrahlung in den darüberliegenden Gesteinsschichten merklich vollständig absorbiert ist. Mit der Abschirmung der Umgebungsstrahlung hat man jedoch hier meist erhebliche Schwierigkeiten[1]). Man kann ferner die Apparatur in große Wassertiefen versenken, in denen die Ultrastrahlung praktisch abgeschirmt ist. Hier hat man, wenigstens wenn solches Wasser wie das des Bodensees benutzt wird, von vornherein mit einer geringen Umgebungsstrahlung zu rechnen[2]). Dieselbe wird noch weitgehend herabgemindert, wenn man, wie E. Regener[2]), den Apparat innerhalb eines Schutzkessels versenkt, der mit Oberflächenwasser gefüllt ist, das, von atmosphärischen Niederschlägen stammend, besonders wenig aktiv ist. Außerdem haben sich, wenn der Kessel vor der Benutzung längere Zeit gefüllt wurde, die aktiven Niederschläge an der Kesselwand abgesetzt.

Unsere Restionisationsmessungen wurden daher unter Benutzung dieser Einrichtung im Bodensee unternommen. Der Schutzkessel ist etwa 15 m über dem Grunde des Sees stationiert und kann an einem Drahtseil hochgeholt werden, das entweder an einer auf dem Wasser schwimmenden Boje festgemacht oder zu gewissen Jahreszeiten — um den dortigen Fischereibetrieb nicht zu beeinträchtigen — auf dem Grunde des Sees ausgelegt ist. Bei der Messung der Restionisation wird jener Schutzkessel so tief versenkt, daß zwischen Ionisationskammer und dem Grunde des Sees sich noch insgesamt 15 m Wasser befinden, wodurch die Bodenstrahlung vollkommen absorbiert wird. Die Mitte der Ionisationskammer ist dann 235 m unter dem Wasserspiegel. Die in dieser Tiefe noch vorhandene Ultrastrahlungsintensität wird von E. Regener[2]) auf Grund der Analyse[3]) der Absorptionskurve — d. h. extrapolatorisch — zu 0,05 Volt/Stunde angegeben. (Derselbe Apparat mit Kammerfüllung 29,4 Atm. CO_2. Der geringe Unterschied der Kapazitäten kann hier außer Betracht bleiben.) Wie erwähnt, muß die Frage, ob durch diese Extrapolation die härteste Komponente der Ultrastrahlung schon erfaßt ist, noch offen bleiben. Neuere Messungen[4]) scheinen noch härtere Komponenten festzustellen, doch liegen bis jetzt noch keine für uns eindeutig anwendbare Ergebnisse vor. Immerhin kann mit großer Wahrscheinlichkeit gesagt werden, daß

---

[1]) Vgl. z. B. die Messungen von A. Corlin, Nature **133**, 63, 1934. — [2]) E. Regener, Phys. ZS. **34**, 309, 1933. — [3]) W. Kramer, ZS. f. Phys. **85**, 411, 1933. — [4]) Siehe W. Kolhörster, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss., Phys.-math. Klasse 1933, S. 689, Nr. 23; J. Clay, Physica **1**, 363, Nr. 5; A. Corlin, Nature **133**, 63, 1934.

der Betrag, um den der von E. Regener angegebene Ultrastrahlungsanteil zu erhöhen ist, nicht höher sein kann als 20 bis 30%. Wäre er wesentlich größer, so würde die von uns gefundene Reststromdruckkurve nach höheren Drucken noch steiler abfallen, ihr Charakter bliebe aber unverändert. Daß der in 235 m Wassertiefe mit ~30 Atm. CO_2 von unserem Apparat gemessene Ionisationsstrom mindestens zu 50% von Restionisation herrührt, ergibt sich aus der Tatsache, daß es inzwischen durch gewisse Maßnahmen gelungen ist, ihn etwa auf die Hälfte zu verringern[1]).

Ergebnisse. Die Druckabhängigkeit des Restionisationsstromes wurde in drei Meßreihen untersucht. Die erste Meßreihe hatte nur orientierenden Charakter, die beiden anderen dienten zur genaueren Festlegung des Verlaufs der Kurve in dem Gebiet, wo sich die Werte mit dem Druck stark ändern. Als Füllgas wurde CO_2 benutzt. Die angegebenen Drucke in der Kammer beziehen sich alle auf die Temperatur 4° C; sie wurden immer unmittelbar nach dem Hochholen und Öffnen des Kessels aus dem Wasser am Manometer der Bombe abgelesen. Infolge der großen Wärmekapazität des Schutzkessels hatte der Apparat, wie durch Kontrollmessungen festgestellt wurde, dann noch die in 235 m Tiefe herrschende Temperatur von 4° C. Nachstehende Tabelle enthält die Ergebnisse der dritten Meßreihe. In Spalte 1 steht der Kammerdruck in Atm. bzw. mm Hg. Spalte 2 enthält die gemessenen Werte des mittleren stündlichen Voltabfalls des Elektrometers (Registrierzeit: mindestens 48 Stunden). In

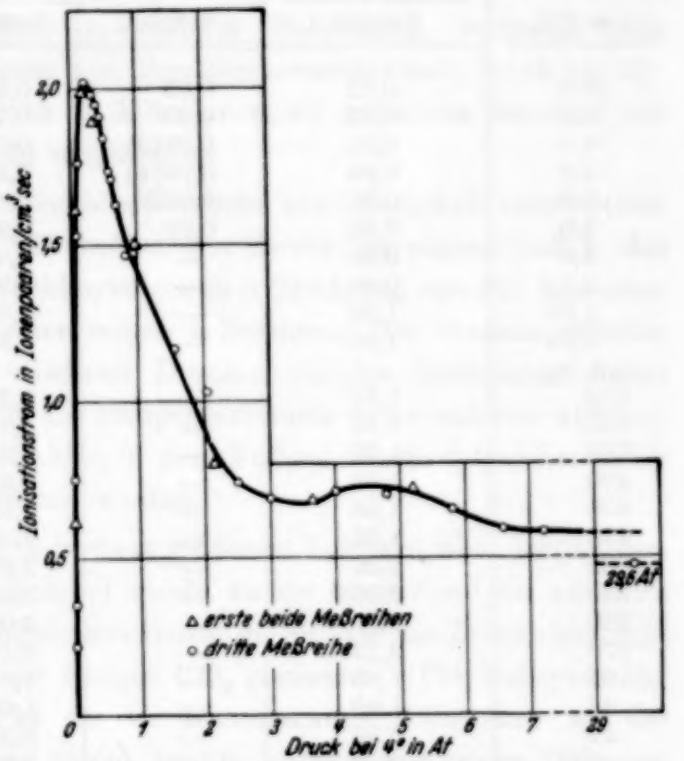


Fig. 3. Druckabhängigkeit des Restionisationsstromes (Bodenseebombe; Füllgas: CO_2).

[1]) Noch unveröffentlichte Messungen von F. Weischedel.

Spalte 3 ist der Ultrastrahlungsbeitrag für den Druck 29,6 Atm. nach E. Regener (l. c.) als 0,05 Volt/Stunde eingesetzt; seine Werte für niederere Drucke sind entsprechend der weiter unten beschriebenen Stromdruckkurve für Ultrastrahlung reduziert, konnten jedoch bei Drucken unter 4 Atm. vernachlässigt werden. Spalte 4 enthält die Werte des Reststromes in Volt/Stunden (bzw. in Ionenpaare je cm^3 und sec). In Spalte 5 ist der auf das Elektrometer, das konstant mit Luft von 1 Atm. gefüllt ist, entfallende konstante Reststromanteil abgezogen. (Dieser wurde durch zwei Messungen bestimmt, bei denen die Verbindung zwischen Elektrometer und Kammerelektrode gelöst war.) Fig. 3 zeigt die Werte der Spalte 5 und außerdem die Meßpunkte der beiden ersten Meßreihen.

Tabelle zu Fig. 3.

1	2	3	4		5
Druck bei 4° Atm. CO_2	Gemessener Ionisationsstrom Volt/Std.	Ultrastrahlung Volt/Std.	Reststrom Volt/Std.	J	Reststrom ohne Elektrometer J
29,6	0,72	0,05	0,67	0,73	0,47
7,2	0,80	0,02	0,78	0,84	0,58
6,6	0,81	0,01(5)	0,79	0,85	0,59
5,8	0,86	0,01(4)	0,85	0,91	0,65
4,8	0,90	0,01(2)	0,89	0,95	0,70
4,0	0,91	0,01	0,90	0,96	0,71
3,0	0,88	—	0,88	0,94	0,69
2,5	0,93	—	0,93	0,99	0,74
2,05	1,20	—	1,20	1,28	1,03
1,55	1,33	—	1,33	1,42	1,16
mm Hg					
718	1,62	—	1,62	1,73	1,47
640	1,61	—	1,61	1,72	1,46
520	1,76	—	1,76	1,88	1,62
470	1,83	—	1,83	1,95	1,70
430	1,85	—	1,85	1,98	1,72
375	1,95	—	1,95	2,08	1,82
342	2,02	—	2,02	2,16	1,90
295	2,06	—	2,06	2,20	1,94
230	2,09	—	2,09	2,24	1,97
170	2,12	—	2,12	2,27	2,01
92	1,88	—	1,88	2,01	1,75
48	1,66	—	1,66	1,78	1,52
17	0,93	—	0,93	1,00	0,74
3,5	0,56	—	0,56	0,60	0,34
2,0	0,44	—	0,44	0,47	0,21

Meßtemperatur: 4° C.

Die Deutung der gefundenen Druckabhängigkeitskurve ist im wesentlichen in unserer vorläufigen Mitteilung enthalten[1]). Danach ist das beim

[1]) P. Pfundt, ZS. f. Phys. **85**, 439, 1933.

Druck von $^1/_4$ Atm. liegende Strommaximum dadurch zu erklären, daß bei diesem Druck die Reichweite der α-Strahlen der Restionisation in der verwendeten Kammer am besten ausgenutzt wird, während andererseits das bei diesem Druck vorhandene Sättigungsdefizit noch sehr klein ist. Bei höheren Drucken tritt ein Absinken des Stromes wegen steigenden Sättigungsdefizits ein.

Ergänzend hierzu ist noch folgendes zu bemerken: Daß in dem absteigenden Ast der Kurve oberhalb 1 Atm. sich die β-Strahlung der Restionisation bemerkbar macht, ist durch die Versuche von E. Körner mit „künstlich vergrößerter Restionisation“[1]) bestätigt worden. Das von dem zitierten Autor gefundene, den β-Strahlen zuzuschreibende Nebenmaximum ist auch in unserer Kurve angedeutet (bei 4,5 Atm.; siehe Fig. 3). Bei 2 Atm. ist ebenfalls ein kleiner Buckel angedeutet. Ob dieser Buckel β-Strahlen von geringerer Reichweite zuzuschreiben ist, kann wegen der geringen Zahl der Meßpunkte nicht entschieden werden. Da in dem Kammermaterial verschiedene radioaktive Substanzen vertreten sein können, ist das Vorhandensein von Strahlen verschiedener, merklich diskreter Reichweiten, was nach E. Körner (l. c.) getrennte Maxima zur Folge haben kann, sehr wohl möglich. —

Von uns selbst wurden ebenfalls Versuche mit „künstlich vergrößerter Restionisation“ angestellt. Sie hatten den Zweck, zu zeigen, daß 1. das Hauptmaximum der Restdruckkurve durch α-Strahlung aus der Kammerwand bedingt ist, 2. bei einer reinen α-Strahlung der Ionisationsstrom schon bei verhältnismäßig niederen Drucken (infolge Sättigungsdefizits) unterdrückt wird, 3. die Lage des Hauptmaximums unter anderem abhängt von der Reichweite der α-Strahlen in dem Füllgas. — Im folgenden sollen diese Versuche kurz beschrieben werden.

a) In einer Stahlbombe (mit etwas größerem Volumen, aber der gleichen Form wie die der Bodenseebombe) wurde an die Innenwand ein auf etwa 5 cm² niedergeschlagenes Poloniumpräparat gelegt und die Druckabhängigkeit des Ionisationsstromes im Füllgas CO_2 gemessen. (Die Meßspannung war 250 Volt, die Feldstärke an der Kammerwand 6 Volt/cm, an der Elektrode 240 Volt/cm. Der Strom konnte bequem mit einem Galvanometer gemessen werden.) Das Ergebnis zeigt Fig. 4. Die Kurve hat den gleichen Charakter wie unsere Restdruckkurve. Der steile Abfall rechts des Maximums setzt sich jedoch länger fort; der Wert bei 1 Atm. ist nur

[1]) E. Körner, ZS. f. Phys. **85**, 442, 1933; siehe auch die Messungen von J. C. Jacobsen u. C. B. Madson, Naturwissensch. **21**, 350, 1933.

noch $^1/_{500}$ des Maximalwertes. Diese Abweichung rührt nach unserer Deutung davon her, daß Polonium ein reiner α-Strahler ist.

b) Dieselbe Bombe wurde nun, um eine der natürlichen Restionisation ähnlichere Wandstrahlung zu erzeugen, an der Innenwand mit einem Belag versehen, der aus einer Mischung von Gips und Uranoxyd bestand. Dann wurde die Druckabhängigkeit des Ionisationsstromes in CO_2 und in H_2 untersucht. Gemessen wurde wieder galvanometrisch, bei einer Spannung von 500 Volt. Die erhaltenen Kurven zeigt Fig. 5. Diese haben ganz den Charakter der natürlichen Restdruckkurve. Der nunmehr etwas langsamere Abstieg der CO_2-Kurve nach dem Überschreiten des Maximums läßt sich durch ein anderes Verhältnis von α- zu β-Aktivität der Uranquelle gegenüber der natürlichen Restionisation erklären. In H_2 ist sowohl das α-Maximum nach höheren Drucken zu verschoben, als auch die Unterdrückung des β-Strahlen-Ionisationsstromes mit steigendem Druck weniger stark ausgeprägt, was auf größere Reichweiten und bessere Sättigungsverhältnisse in diesem Gas zurückzuführen ist. — An diese Versuche schließen sich die oben erwähnten Messungen von E. Körner, bei denen auch die Einflüsse einer Variation der Spannung untersucht sind.

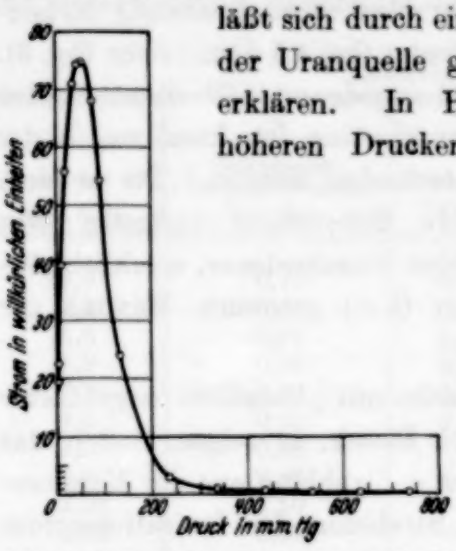


Fig. 4. Poloniumpräparat in Druckbombe. Druckabhängigkeit des Ionisationsstromes in CO_2.

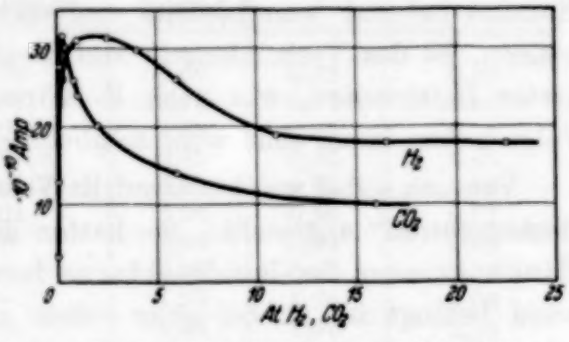


Fig. 5. Stromdruckkurven bei künstlich vergrößerter Restionisation.

II. Die Bedeutung der Reststrom-Druckkurve für die Messung der Druckabhängigkeit des Ionisationsstromes bei Ultrastrahlung.

Wohl in den meisten Ionisationskammern sind bei 1 Atm. Gasfüllung die Ströme der Rest- und Ultrastrahlungsionisation von derselben Größenordnung. Wird nun in einer solchen Kammer die Abhängigkeit des Ionisationsstromes bei Ultrastrahlung vom Druck gemessen, so stellt die zunächst gefundene Stromdruckkurve die Überlagerung zweier in der Form stark

verschiedener Kurven dar: der Ultrastrahlungsdruckkurve mit ihrem nur wenig nach der Druckachse zu gekrümmten, bis zu hohen Drucken ansteigenden Verlauf, und der Druckkurve des Reststromes, die in der beschriebenen Weise bei Drucken schon unterhalb 1 Atm. wieder abfällt. Die Überlagerung der Restdruckkurve zeigt sich, besonders wenn durch Abschirmung der Umgebungsstrahlung auch die Ultrastrahlungsintensität reduziert ist, in einem „Buckel" oder wenigstens einer Ausbiegung der gemessenen Kurve an der Stelle, wo der Restionisationsstrom ein Maximum hat. — Wir beschreiben im folgenden Messungen von Druckabhängigkeitskurven mit der Bodenseebombe und mit ähnlichen Ionisationskammern, bei denen sich dieser Einfluß in verschiedenem Grade auswirkt.

Mit der Bodenseebombe wurde die Druckabhängigkeit des Ionisationsstromes bei Ultrastrahlung wieder in CO_2 untersucht. Zwecks Abschirmung der Umgebungsstrahlung wurde sie während der Registrierungen in einem im Garten des Physikalischen Instituts erstellten Wasserkessel (Höhe 6 m, Durchmesser 5 m) versenkt. An dem aufgebauten Kran in der Mitte des mit Wasser gefüllten Kessels hängend, war sie nach allen Seiten von etwa 2,5 m Wasser umgeben. Bei der Aufnahme der unten mitgeteilten Meßreihe war sie außerdem in eine 2 m hohe Stahlzylinderflasche von 12 mm Wandstärke eingeschlossen[1]). Die Umgebungsstrahlung war durch diese Anordnung vollkommen abgeschirmt. (Ein Radiumpräparat von 0,125 mg Ra-Äquiv., in 3 m Entfernung vom Kessel aufgestellt, bewirkte keine Erhöhung des Ionisationsstromes.) Die Temperatur des Wassers im Kessel war während der Messungen 4° C und schwankte nur um wenige Zehntel-Grade[2]). — Fig. 6 zeigt die Meßergebnisse. In Spalte 1 der zugehörigen Tabelle stehen Druck und zugehörige Dichte der CO_2[3]), in Spalte 2 die gemessenen Werte des Ionisationsstromes. Unter Anwendung des früher Gesagten sind sie in Spalte 3 auf

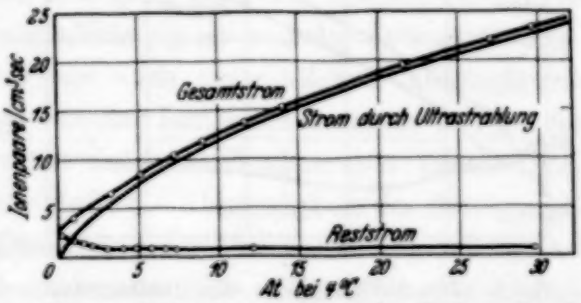


Fig. 6. Ionisationsstrom in der Bodenseebombe bei 2,5 m Wasserabschirmung (Stuttgart, Kessel). Füllgas: CO_2.

[1]) Zur Abschirmung der Aktivität des Kesselwassers. Vor Beginn der Meßreihe hatte der Kessel außerdem mehrere Monate mit Wasser gefüllt gestanden. — [2]) Der Temperaturkoeffizient des Ionisationsstromes liegt bei unserem Apparat zwischen 0,1 und 0,5% pro Grad. Wetterlage und Barometerstand waren während der Messungen praktisch konstant. — [3]) Berechnet nach den Tabellen von Planck-Kuprianoff. Berlin 1929.

Tabelle zu Fig. 6.

1		2	3	4	5
Druck Atm.	Dichte g/cm³	Gemessener Ionisationsstrom Volt/Std.	Umgerechnet auf J/cm³ . sec J	Reststrom J	Ultrastrahlung J
29,6	0,070	21,52	23,40	0,73	22,67
27,0	0,062	20,35	22,12	0,74	21,38
21,6	0,047	18,05	19,55	0,75	18,80
14,0	0,029	14,30	15,38	0,79	14,59
11,6	0,023	12,84	13,80	0,81	12,99
9,0	0,018	11,25	12,06	0,83	11,23
7,2	0,014	9,79	10,48	0,84	9,64
5,1	0,0097	8,01	8,56	0,88	7,68
3,3	0,0064	6,08	6,50	0,97	5,53
1,0 760 mm Hg	0,0019	3,67	3,92	1,70	2,22

Meßtemperatur: 4° C.

Ionenpaare/cm³ · sec umgerechnet. Nach Abzug der in Spalte 4 stehenden Werte des Reststromes (einschließlich Elektrometeranteil) ergeben sich die in Spalte 5 stehenden Werte für die Ultrastrahlung.

Die gemessene Kurve für den Gesamtstrom zeigt die Überlagerung der Reststrom-Druckkurve durch eine Ausbuchtung in der Gegend von 1 Atm. deutlich an. Die Größe der prozentualen Deformation der Kurve hängt natürlich ab von dem Verhältnis der Ultrastrahlungsintensität zur Restionisation, also von Abschirmung, Kammergröße, Füllgas, Kammermaterial und Sättigungsverhältnissen. Um dies zu veranschaulichen, wurde in zwei weiteren, von der Bodenseebombe abweichenden Ionisationskammern die Druckabhängigkeit des Ionisationsstromes bei Ultrastrahlung untersucht.

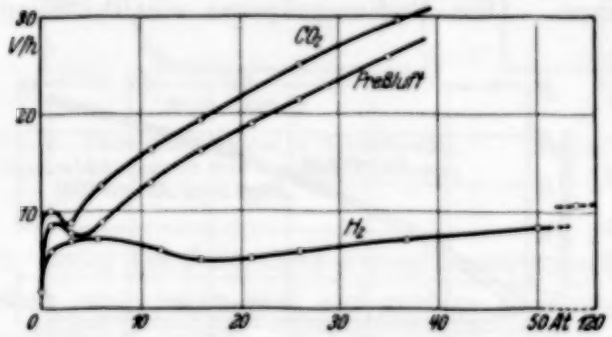


Fig. 7. Druckabhängigkeit des Ionisationsstromes bei verschiedenen Gasfüllungen. (Kleinere Versuchsbombe: Abschirmung: 4,5 cm altes Blei.)

a) In einer kleineren, aus einer Kohlensäureflasche improvisierten Versuchsbombe (Inhalt 20,5 l, Innendurchmesser 18 cm, Wandstärke 20 mm, Drahtelektrode von 0,1 mm Durchmesser) wurden die in Fig. 7 dargestellten Strom-Druckkurven in CO_2, in „Preßluft" und in H_2 gemessen. Die Bombe war bei der Messung von 4,5 cm altem Blei umgeben. —

Die erhaltenen Kurven zeigen den in Rede stehenden Einfluß in ganz ausgeprägtem Maße. Bei Wasserstoff liegt — wie bei den Versuchen mit künstlich vergrößerter Restionisation — das Reststrommaximum bei höheren Drucken als bei CO_2 und ist infolge des Einflusses der Rest-β-Strahlung etwas abgeflacht.

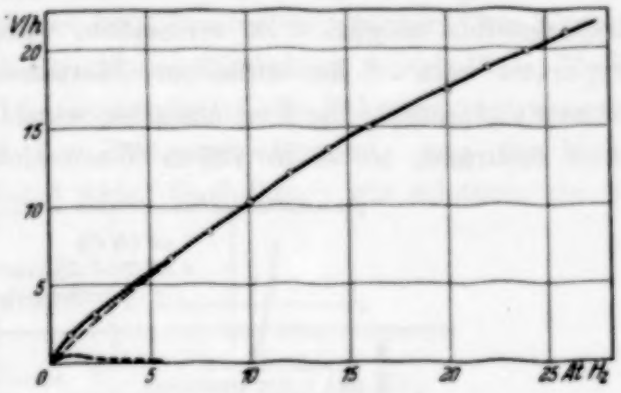


Fig. 8. Druckabhängigkeit des Ionisationsstromes in Wasserstoff. (Größere Versuchsbombe; keine besondere Abschirmung.)

b) In einer größeren Versuchsbombe (Inhalt 60 l, Stiftelektrode ähnlich wie bei der Bodenseebombe) ist bei der gemessenen Ultrastrahlungsdruckkurve in H_2 (Fig. 8) ein Einfluß des Restganges kaum feststellbar: Diese Bombe hat das dreifache Volumen der kleineren Versuchsbombe und etwa das doppelte der Bodenseebombe, außerdem wurde bei dieser Messung nicht abgeschirmt. —

III. Die Ultrastrahlungsdruckkurve bei verschiedenen Absorberdicken.

Die nachfolgende Meßreihe hatte den Zweck, festzustellen, ob und in welchem Grade die Form der vom Restgang befreiten Strom-Druckkurve der Ionisation durch Ultrastrahlung abhängig ist von der Intensität bzw. Härte der Ultrastrahlung. Die Frage nach einer solchen Abhängigkeit ist für die Ultrastrahlungsmessung mit der Ionisationskammer von großer Bedeutung. Für den Fall extremer Intensitätsänderungen geben theoretische Erwägungen[1]) keinen Aufschluß; die Abhängigkeit des Sättigungsdefizits vom Druck, die ja die Krümmung der Druckabhängigkeitskurven hervorruft, könnte bei wachsender Absorberdicke allmählich eine andere werden, da ja immer härtere Komponenten die Ionenbildung bestreiten, denen möglicherweise ein anderer Ionisierungsmechanismus zukommt als den weicheren (Atomtrümmer; Reichweiten!)[2]).

Mit der Bodenseebombe wurde daher bei der Kammerfüllung 1 Atm. CO_2 eine Absorptionskurve der Ultrastrahlung im Bodensee aufgenommen und mit der von E. Regener[3]) mit demselben Apparat und unter denselben Abschirmungsverhältnissen, jedoch beim Kammer-

[1]) Vgl. B. Gross, ZS. f. Phys. **78**, 271, 1932. — [2]) Siehe E. Regener, Phys. ZS. **34**, 306, 1933. — [3]) E. Regener, ZS. f. Phys. **74**, 433, 1932; Phys. ZS. **34**, 306, 1933.

druck 29,4 Atm. CO_2 gemessenen, verglichen. Wegen der infolge des geringen Kammerdrucks sehr kleinen Ionisierungsintensitäten konnte die Ultrastrahlung nur bis zu einer Wassertiefe von 150 m mit Sicherheit quantitativ verfolgt werden. Um Meßfehler durch den oben beschriebenen Anstiegseffekt möglichst zu vermeiden, wurde die Öffnungszeitdauer des Apparates während des Aufladens, Plattenwechsels usw. kontrolliert und konstant gehalten. Die Restionisation wurde mehrmals während der Meßreihe bestimmt, wobei in 235 m Wassertiefe bei diesem Kammerdruck

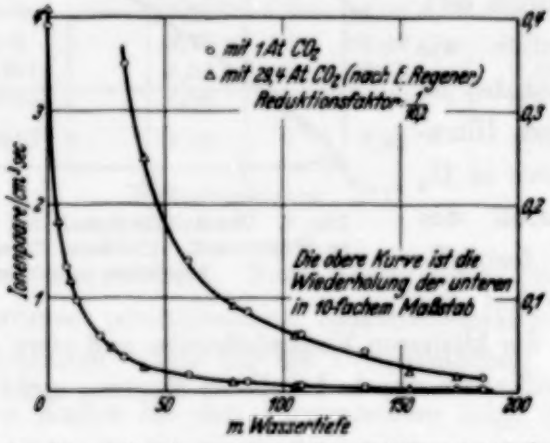


Fig. 9. Absorptionskurve der Ultrastrahlung im Bodensee. (Bodenseebombe, zwei verschiedene Kammerdrucke.)

die Ultrastrahlungsionisation vernachlässigt werden konnte. Die Versenktiefen wurden in ungeordneter Reihenfolge gewählt, um irgendwelche zeitlich systematischen Einflüsse auszuschalten. Das so gewonnene Ergebnis zeigt Fig. 9. Die von E. Regener beim Kammerdruck 29,4 Atm. CO_2 gemessenen Punkte sind ebenfalls eingezeichnet, und zwar, nach Abzug des von ihm angegebenen Wertes der Restionisation, multipliziert mit dem Faktor 1/10,2. Wie man sieht, läßt sich dieser Faktor so wählen, daß die Abweichungen der Regenerschen Meßpunkte von unserer Kurve bei den Wassertiefen zwischen 10 und 150 m innerhalb der Beobachtungsfehler liegen[1]).

Die Möglichkeit einer solchen Reduktion mit konstantem Faktor zweier mit verschiedenen Kammerdrucken gemessener Absorptionskurven

[1]) Die Versenktiefe des Schutzkessels läßt sich im Voraus nicht genau festlegen, sondern wird nachträglich gemessen; deshalb konnten wir leider nicht dieselben Tiefenwerte einstellen wie E. Regener bei seinen Messungen. Bei geringeren Wassertiefen als 10 m dürfen wegen der starken Abhängigkeit der Intensität der weichen Komponenten der Ultrastrahlung von meteorologischen Faktoren zwei zu ganz verschiedenen Zeiten gemessene Ultrastrahlungsintensitäten nicht ohne weiteres verglichen werden.

der Ultrastrahlung bedeutet, daß innerhalb des untersuchten Absorberbereichs die Form der Strom-Druckkurve für Ultrastrahlung unabhängig ist von der Intensität bzw. Härte derselben. Falls eine solche Abhängigkeit besteht, muß sie auf Grund unserer Messungen sehr gering sein, denn auch aus unserer Strom-Druckkurve für Ultrastrahlung hinter 2,5 m Wasser (Fig. 6) ergibt sich für die in Rede stehende Reduktion innerhalb der Meßgenauigkeit derselbe Faktor. Die Genauigkeit dieses Faktors hängt wesentlich ab von der Genauigkeit der Restgangbestimmung und der Meßgenauigkeit des Apparates bei 1 Atm. Gasfüllung; wir schätzen sie in unserem Falle zu $\pm$ 2%.

Tabelle zu Fig. 9.

Versenktiefe im Bodensee m Wasser	Ultrastrahlung gemessen mit 1 Atm. CO_2	
	Volt/Std.	J
0	3,66	3,91
8,0	1,24	1,32
12,5	0,906	0,968
22,5	0,545	0,582
32,5	0,328	0,350
60,0	0,130	0,139
85,0	0,080	0,085
107,5	0,053	0,057
135,0	0,040	0,042
185,0	0,013	0,014

Zusammenfassung und Folgerungen. Der Verlauf der Druckabhängigkeitskurve des Reststromes zeigt, daß in der Ionisationskammer durch die Anwendung hoher Gasdrucke die α-Restionisation infolge von Sättigungsdefizit unterdrückt wird. Es erübrigt sich daher die von G. Hoffmann[1]) vorgeschlagene Anbringung eines Drahtnetzes bei Hochdruckionisationskammern.

Bei Ultrastrahlungsmessungen mit verschiedenen Kammerdrucken ist bei jedem Druck der Restionisationsstrom besonders festzustellen; speziell wenn es sich darum handelt, Hochdruckmessungen auf 1 Atm. umzurechnen. Bei der Diskussion von Strom-Druckkurven der Ultrastrahlung ist, insbesondere bei niederen Drucken, die Druckabhängigkeit des Reststromes zu beachten. — Die Druckabhängigkeit des Reststromes muß, da sie durch Kammergröße, Kammermaterial, Füllgas und Sättigungsverhältnisse wesentlich beeinflußt wird, für jede Ionisationskammer gesondert experimentell bestimmt werden.

[1]) G. Hoffmann, ZS. f. Phys. **25**, 177, 1924; **26**, 40, 1925.

Der bei hohen Drucken noch vorhandene Restionisationsstrom ist überwiegend auf Rechnung der Rest-β-Strahlung zu setzen; auch dieser nimmt mit steigendem Druck ab. Die Eignung eines Gases als Füllgas für die Ionisationskammer bei Ultrastrahlungsmessungen hinter beträchtlichen Absorberdicken hängt demnach auch davon ab, wieweit in ihm die Rest-β-Strahlung bei den anwendbaren Drucken durch Sättigungsdefizit unterdrückt wird.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. Dr. E. Regener unternommen. Für seine weitgehende Anteilnahme und Förderung danke ich herzlich. Dank schulde ich ferner den Herren Dr. W. Kramer, Dr. E. Lenz und Dipl.-Ing. H. Hörlin für wertvolle Dienste, sowie dem Motorbootsführer A. Ainser für seine umsichtige und tatkräftige Mithilfe bei den Bodenseemessungen. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Vereinigung der Freunde der Technischen Hochschule Stuttgart danke ich für die Bereitstellung von Mitteln.

Stuttgart, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

Dispersionsmessungen am NaCl und KCl im langwelligen Ultrarot. II.

Von **C. Hawley Cartwright** und **M. Czerny** in Berlin.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juli 1934.)

Im Anschluß einer früheren, unter gleichem Titel erschienenen Arbeit, wurden die Messungen des Brechungsindex und Extinktionskoeffizienten von NaCl auf das weitere Gebiet von 120 bis 240 μ ausgedehnt. Im gleichen Bereich wurde auch KCl gemessen. Es wird eine Beschreibung des benutzten Gitterspektrometers gegeben. Die Resultate zeigen einen für NaCl und KCl weitgehend analogen Verlauf der optischen Konstanten.

Im Band 85 der Zeitschrift für Physik haben wir auf S. 269ff. über Dispersionsmessungen am NaCl im Spektralbereich von 70 bis 120 μ berichtet und schon damals die Weiterführung der Messungen nach längeren Wellen hin angekündigt. Die Resultate dieser inzwischen ausgeführten Messungen, die das Gebiet von 120 bis 240 μ umfassen, sind im folgenden dargestellt. Bezüglich der Problemstellung und der wesentlichen Meßmethodik kann auf die vorhergehende Arbeit verwiesen werden. Der Umfang der Untersuchung wurde nur insofern erweitert, als außer NaCl auch KCl gemessen wurde, da nach den theoretischen Arbeiten von Born und Blackman möglicherweise ein wesentlich verschiedenes Verhalten dieser beiden Stoffe zu erwarten wäre.

Die Hauptschwierigkeit lag in der Herstellung einer genügend intensiven und reinen Strahlung. In diesem Spektralbereich liegt bisher wohl nur eine einzige Untersuchung vor, bei der die Strahlung feiner spektral zerlegt wurde, nämlich die „Gittermessungen im langwelligen Spektrum" von H. Rubens[1]). Da er mit seinem Mikroradiometer nur Ausschläge von 0,2 bis 0,5 mm bei 5 m Skalenabstand bekam, so hatte er sich damals begnügt, nur die relative spektrale Energieverteilung seiner als Strahlungsquelle benutzten Quarzquecksilberdampflampe auszumessen und die gefundenen Minima im wesentlichen als Rotationslinien des Wasserdampfes der Zimmerluft zu deuten, dagegen hat er mit der Strahlung keine optischen Eigenschaften von anderen Stoffen untersucht. Diese Rubensschen Messungen dienten bei der vorliegenden Arbeit als Vorbild, doch wurde versucht, durch gewisse Abänderungen größere Intensität und zuverlässigere Reinheit zu erhalten.

---

[1]) H. Rubens, Berl. Ber. 1921, S. 23.

Der apparative Aufbau ist in Fig. 1 skizziert. Es wurde zum großen Teil das von J. Kühne[1]) in einem Ultrarot-Vakuumspektrometer benutzte Material verwandt. Als Strahlungsquelle L diente ein kleines Modell einer Quarzquecksilberlampe, das im wesentlichen nach den Angaben von A. Soltan[2]) gebaut war. Der Lichtbogen brannte unter Atmosphärendruck in einem Quarzrohr von etwa 2 mm innerem und 6 mm äußerem Durchmesser, die Länge des Bogens betrug etwa 25 mm. Am Bogen lagen etwa 120 Volt bei 0,28 Amp., also etwa 34 Watt, während Rubens bei seinen

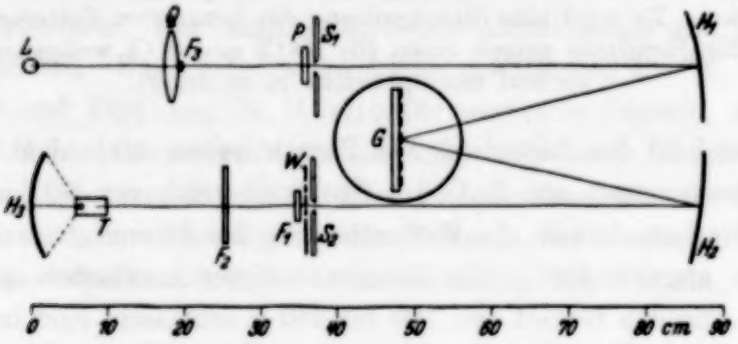


Fig. 1. Das Spektrometer mit dem Reflexionsgitter.

Messungen große Modelle von Quecksilberlampen benutzte, die er mit etwa 300 Watt belastete. Vergleichsversuche mit einigen anderen Modellen von Quecksilberlampen ließen den von uns benutzten Typ dadurch als besonders günstig erscheinen, daß der Lichtbogen sich gut auf den ersten Spektrometerspalt abbilden ließ und so eine bessere Strahlungsausnutzung gestattete, als bei Lampen mit größerem Querschnitt. Außerdem war die geringe Wärmeentwicklung der Lampe angenehm. Die Luft aus der Umgebung der Lampe wurde abgesaugt und einem Ventilationsschacht zugeführt. Da die Lampe eine geringe Breite besaß, wurde versucht, die Lampe an Stelle des ersten Spektrometerspaltes S_1 zu verwenden. Die so durchgeführten Messungen ergaben aber Resultate, die auf mangelhafte spektrale Reinheit hindeuteten. Es war wohl besonders bedenklich, daß bei diesem Aufbau eine berußte Quarzplatte und die Klappe zum Unterbrechen der Strahlung in den Strahlengang des eigentlichen Spektrometers gesetzt werden mußten. Deshalb wurde die in Fig. 1 gezeichnete Anordnung getroffen, bei der der Lichtbogen mit Hilfe der Quarzlinse Q auf dem Spektrometerspalt S_1 abgebildet wurde. Die Maße der Linse waren: Durchmesser 10 cm, Dicke am Rand 0,5 cm, in der Mitte 1,2 cm, $f_{0,5\,\mu} = 25$ cm,

[1]) J. Kühne, ZS. f. Phys. **84**, 722, 1933. — [2]) A. Soltan, Nowy model Lampy. C. R. d. Séances de la Societé Polonaise de Physique **4**, 1929.

$f_{200\,\mu} = 11{,}5$ cm. Die Quarzlinse beseitigt einen großen Teil der kurzwelligen ultraroten Strahlung, da sie nur die langwellige Strahlung auf den Spalt S_1 fokussiert, dagegen die kurzwellige Strahlung kaum konvergent macht (Rubenssche Quarzlinsenmethode). Die Mitte der Linse wurde mit einer dünnen Paraffinplatte F_3 abgedeckt. Bei P war eine Flußspatplatte zum Unterbrechen der Strahlung angebracht, die elektrisch betätigt wurde.

Die beiden Hohlspiegel H_1 und H_2 des Spektrometers hatten 50 cm Brennweite und 15 cm Durchmesser, waren also lichtstärker als die von Rubens verwandten ($f = 45$ cm, $D = 10$ cm). Es verdient vielleicht hervorgehoben zu werden, daß ein Hohlspiegel mit um so größerer Apertur verwandt werden darf, je langwelliger die Strahlung ist, die er fokussieren soll. Vom Standpunkte der geometrischen Optik ist dieser Satz nicht verständlich, dagegen ist er klar vom wellenoptischen Standpunkt. Nach diesem soll ja der Lichtweg von der Lichtquelle bis zum Bildpunkt gemessen über die verschiedenen Oberflächenstellen des Spiegels um weniger als etwa $\lambda/4$ von dem mittleren Werte abweichen. Da diese Unterschiede in der Weglänge im allgemeinen um so größer werden, je mehr man sich auf der Spiegeloberfläche vom Mittelpunkt nach den entfernteren Randzonen begibt, so folgt, daß man um so entferntere Randzonen hinzunehmen kann, je größer die Wellenlänge ist. Von solchen Überlegungen aus waren die Öffnungsverhältnisse des Spektrometers durchgerechnet.

Das Gitter G war ein Reflexionsplangitter, dessen Oberflächengestalt in Fig. 2 in stark überhöhtem Maßstab dargestellt ist. Es besaß 31 Striche auf einer Fläche 12×12 cm^2. Zu seiner Herstellung wurde eine gute optische Planglasplatte zuerst mit einer alkoholischen Schellacklösung bedeckt, die so bemessen war, daß beim Eintrocknen eine etwa 5 μ dicke Lackschicht zurückblieb. Dann wurden mit einer Teilmaschine Striche in den Lack geritzt, deren Abstände immer abwechselnd 1,8 und 2,0 mm betrugen. Ferner wurden aus 40 μ dickem Kupferblech Streifen von 1,90 mm Breite geschnitten. Diese Streifen wurden zwischen je zwei Striche von 2,0 mm Abstand auf die Lackschicht gelegt und dann mit Hilfe eines heißen Metallstückes auf der Glasunterlage möglichst plan festgekittet. Darauf wurde der überschüssige Schellack mit Alkohol entfernt und die ganze Oberfläche im Vakuum mit Zinn bedampft. So entstand eine Gitteroberfläche von der in Fig. 2 angegebenen Gestalt. Trotz dieser etwas rohen Herstellungsmethode dürfte das Gitter für die langen Wellen nahezu die ideale Gestalt gehabt haben, besonders da die Grundplatte nur um etwa 1 μ von einer

Fig. 2. Furchenform des Reflexionsgitters.

idealen Ebene abwich. Die spezielle Gestalt des Gitters mit einer Stufentiefe von 45 μ brachte es mit sich, daß die Wellen aus dem Bereich $4 \cdot 45 = 180$ μ im Spektrum nullter Ordnung die Intensität Null hatten, dagegen im Spektrum erster Ordnung viermal so intensiv waren, als wenn an Stelle der Kupferblechstreifen Schwärzungsmittel aufgetragen gewesen wären oder wenn es sich um ein Transmissionsgitter gehandelt hätte, bei dem — wie bei Rubens — Drahtdicke und freie Öffnung gleich groß waren. Um die verschiedenen Wellenlängen nacheinander einzustellen, war das Gitter um eine vertikale Achse drehbar und die Drehung auf einem Teilkreis ablesbar.

Der Spektrometerspalt S_1 war 4 mm, S_2 3 mm breit. Das entspricht einem Wellenlängenintervall von etwa 26 μ. Unmittelbar hinter dem Spalt S_2 waren die zu untersuchenden NaCl und KCl-Platten verschiedener Dicke auf einem Schieber W angebracht. Dann folgten zwei Filter F_1 und F_2. F_2 bestand aus einer 2 mm dicken Paraffinplatte. Als Filter F_1 wurde für den Wellenlängenbereich von 120 bis 185 μ eine 1 mm dicke Paraffinplatte benutzt, auf der 1 mg/cm² fein gepulvertes NaCl und 2 mg/cm² fein gepulvertes KCl aufgestäubt waren. Für den Wellenbereich von 185 bis 240 μ wurde ein Filter gleicher Art benutzt, bei dem aber außerdem noch 3 mg/cm² gepulvertes CsCl aufgebracht waren. Über die Bedeutung dieser Filter wird im folgenden noch gesprochen werden.

Der Hohlspiegel H_3 und die Vakuumthermosäule T waren die gleichen, die bei der früheren Arbeit benutzt und beschrieben worden sind. Der Hohlspiegel war ein Rotationsparaboloid von 14 cm Durchmesser und 6,3 cm Brennweite. Die Vakuumthermosäule war selbst gebaut aus Bi und Bi + 10% Sn mit zwei Lötstellen. Als Meßinstrument diente ein Zernike-Galvanometer, Typ Zc. Das eigentliche Spektrometer einschließlich der Thermosäule waren in zwei große Kupferblechkästen eingebaut, in denen die Luft mit P_2O_5 getrocknet wurde.

Da die Ausschläge des Galvanometers bei 4,50 m Skalenabstand nur etwa maximal 2 mm betrugen und infolgedessen das Beobachtungsmaterial fast ausschließlich auf der Schätzung der Bruchteile des Millimeterintervalls basiert gewesen wäre, wurde eine veränderte Methode der Lichtzeigerablesung benutzt, die das Schätzen durch ein exaktes Messen ersetzte. Die beleuchtete Skale wurde durch einen leuchtenden Spalt von einigen μ Breite in etwa 1,50 m Abstand vom Galvanometer ersetzt. Ferner wurde an Stelle des Okulars am Fernrohr ein 70fach vergrößerndes Mikroskop angesetzt. In dessen Okular waren zwei vertikale, dicht benachbarte Fäden angebracht, zwischen denen das Bild des leuchtenden Spaltes eingefangen wurde. Bei

einer kleinen Drehung des Galvanometerspiegels trat im Gesichtsfeld eine starke Verschiebung des Spaltbildes ein. Diese wurde dadurch rückgängig gemacht und gemessen, daß eine zwischen Spalt und Galvanometer aufgestellte 7 mm dicke, planparallele Glasplatte um einen entsprechenden Winkel (vertikale Drehungsachse) gedreht wurde. Es läßt sich zeigen, daß der Tangens des Drehungswinkels dieser Kompensationsplatte der Drehung des Galvanometerspiegels proportional ist. Einem Lichtzeigerausschlag von 1 mm auf der 4,50 m entfernten Skale entsprach eine Verschiebung von etwa 30 mm des Zeigers der Kompensationsplatte auf der zugehörigen Tangensskale. Diese Methodik gestattet eine genügend genaue Messung, um bis an die Grenzen der Brownschen Molekularbewegung des Zernike-Galvanometers zu gelangen. Sie hat sich bei den langen Ablesungsserien gut bewährt. Über die Einzelheiten dieser Drehplattenmethode wird in einer anschließenden Mitteilung ausführlich berichtet.

Gittermessungen im Ultraroten verlangen bekanntlich immer eine gute Vorzerlegung der Strahlung. Das wesentlichste Hilfsmittel hierzu ist die Absorptionswirkung des im Strahlengange befindlichen Quarzes. Er läßt nur die kurzwellige Strahlung bis etwa 4 μ durch und dann wieder in wachsendem Maße die langwellige Strahlung von 80 μ ab, doch kommt auch meist noch etwas Strahlung aus dem Bereich über 40 μ hindurch. Die ganz kurzwellige Strahlung muß man durch weitere Filter so sehr schwächen, daß sie selbst im Spektrum nullter Ordnung kaum nachweisbar ist, weil für sie das grobe Gitter (mindestens an den erhöhten Teilen der Oberfläche) mehr die Bedeutung eines schlechten Planspiegels hat, der die Strahlung außer in der geometrischen Richtung (Spektrum nullter Ordnung) auch noch fast ebenso stark in nahe benachbarte Richtungen wirft (Richtung des Spektrums erster Ordnung der langen Wellen). Die Beseitigung dieser kurzwelligen Strahlung gelang durch Paraffin- und Rußfilter immer in durchaus genügendem Maße. Mehr Schwierigkeiten bereitete die genügende Vorzerlegung der langwelligen Strahlung, die vor allem das Überlappen von Spektren verschiedener Ordnung verhüten soll und überhaupt den Spektralbereich von vorne herein möglichst einengen soll, da ja das Beugungsgitter durchaus kein idealer Apparat zur Erzielung einer sauberen spektralen Zerlegung ist. Wir hatten ursprünglich gehofft, daß dünne Platten aus Alkalihalogenidkristallen gute Strahlungsfilter abgeben würden. Aber gerade die Messungen der vorigen Arbeit zeigen, daß sie — zumindestens NaCl — überraschend ungeeignet als Filter sind. Die Durchlässigkeit steigt beim Fortschreiten von der ultraroten Eigenschwingung nach längeren Wellen hin nur sehr langsam an, sie erreicht nie sehr hohe Werte wegen des

großen Reflexionsvermögens und ihre Schwankungen infolge der Interferenzerscheinungen bringen Störungen in den Intensitätsverlauf des Grundspektrums. Wir haben versucht, die Salze in sehr fein gepulverter Form auf Paraffinplatten aufzustäuben. Das optische Verhalten ist dann merklich verschieden von dem Verhalten dünner Platten aus kompaktem Material. Es wird darüber in einer anschließenden Mitteilung ausführlicher berichtet werden. Über die in der vorliegenden Arbeit durch Filtrierung erzielten Grundspektren gibt Fig. 3 eine Übersicht. Der Kurvenzug *A* zeigt die Aus-

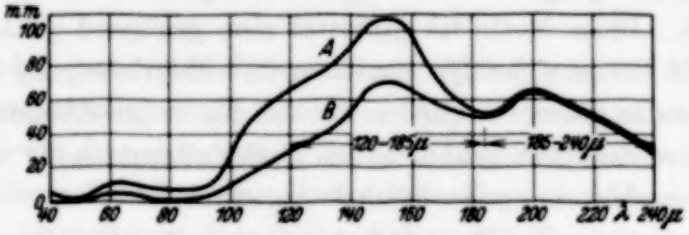


Fig. 3. Das Grundspektrum.

schläge des Galvanometers gemessen mit der Drehplattenmethode als Funktion der Wellenlänge. Dabei ist als Filter (F_1 in Fig. 1) eine 1 mm dicke Paraffinplatte im Strahlengang, auf die 1 mg/cm² NaCl und 1 mg/cm² KCl aufgestäubt sind. Das NaCl war etwas grobkörniger als 10 μ, das KCl etwas feinkörniger als 10 μ. Beide Substanzen dienten dazu, die Strahlung im Bereich von 40 bis 95 μ möglichst zu schwächen. Mit der so vorzerlegten Strahlung wurden die Messungen im Bereich von 120 bis 185 μ durchgeführt. Für die Messungen in dem anschließendem Bereich von 185 bis 240 μ wurde eine 1 mm dicke Paraffinplatte in den Strahlengang gebracht, auf die außer NaCl und KCl noch 3 mg/cm² CsCl aufgestäubt waren. Das CsCl war feinkörniger als etwa 50 μ. Der Kurvenzug *B* in Fig. 3 zeigt die ungefähre Gestalt des dann erhaltenen Grundspektrums. CsCl hat bei 102 μ seine Eigenschwingung und diese bedingt die Strahlungsschwächung in dem umgebenden Wellenlängenbereich.

Zur Bestimmung der optischen Konstanten n und k des Steinsalzes wurden Durchlässigkeitsmessungen an vier planparallelen Steinsalzplatten ausgeführt, die 97, 147, 237 und 380 μ dick waren. Die Resultate sind in Fig. 4a und b dargestellt. Bei den dünneren Schichten treten wieder die durch Interferenzeffekte bedingten Maxima und Minima der Durchlässigkeit auf. Ihre genaue Lage, die für die Berechnung des Brechungsindex n erforderlich ist, läßt sich etwas schlechter festlegen, als bei den Messungen der früheren Arbeit, weil die einzelnen Meßpunkte stärker streuen. Doch stimmen die Resultate der einzelnen Kurven so gut miteinander überein,

daß über die Richtigkeit der Bezifferung[1]) der Maxima und Minima kein Zweifel bleibt. Bei der dicksten Schicht waren die erzielten Ausschläge besonders klein und daher relativ unsicher. Auch genügte hier das Auflösungsvermögen des Spektralapparates nicht mehr, um die besonders dicht liegenden Maxima und Minima deutlich zu trennen. Die Messungen an der dicksten Schicht wurden daher nur für die Berechnung von k, aber nicht für die Ermittlung von n herangezogen. Die Berechnung von n und k aus den Meßwerten wurde in genau der gleichen Weise durchgeführt wie in der vorhergehenden Arbeit. Es kann daher auf diese verwiesen werden. Die Resultate sind in den Fig. 5 und 6 dargestellt. Die aus den verschiedenen Platten berechneten Werte der optischen Konstanten stimmen befriedigend miteinander überein. Das zeigt, daß die Strahlung genügend spektralrein war. Solche Kontrollen sind in diesem Wellenlängenbereich, in dem sonst noch gar keine anderen quantitativen Messungen vorliegen, sehr wichtig.

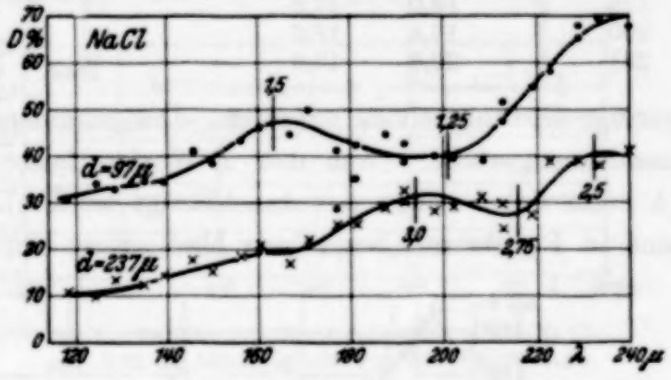


Fig. 4 a.

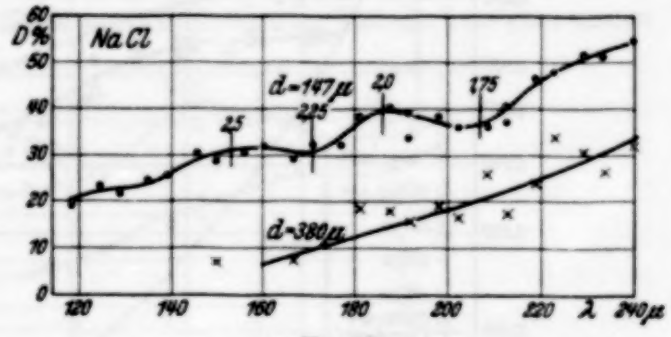


Fig. 4 b.

Durchlässigkeit von Steinsalzplatten verschiedener Dicke in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Als weitere Kontrolle wurden einige Messungen des Reflexionsvermögen des kompakten Materials bei nahezu senkrechter Inzidenz gemacht. Zu diesem Zweck wurde zwischen die Quarzlinse Q und den ersten Spektrometerspalt S_1 eine Vorrichtung eingebaut, bei der die Strahlung abwechselnd an einem oberflächenversilberten Glasspiegel und an einer dicken Steinsalzplatte reflektiert wurde. Da das Reflexionsvermögen in der Größenordnung von nur 20% liegt, waren nur kleine Ausschläge und eine ziemlich

[1]) Über die Art, wie die Bezifferung der Maxima und Minima durchgeführt wird, ist Ausführliches in unserer vorigen Arbeit gesagt.

Tabelle 1.

λ	Reflexionsvermögen von NaCl			Reflexionsvermögen von KCl		
126 μ	19,2%	20,0%		17,8%	16,6%	
147	20,4	20,6	19,5%	13,6	16,5	16,2%
174	18,0	17,8		15,3	16,7	
200	16,4	18,9		15,1	15,1	
231	20,3	19,0		16,1	16,0	

geringe Genauigkeit zu erwarten. Die gefundenen Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Aus den R-Werten lassen sich n-Werte berechnen (k kann dabei neben n vernachlässigt werden). Die erhaltenen n-Werte sind in Fig. 6a mit besonderer Markierung eingetragen. Sie stimmen be-

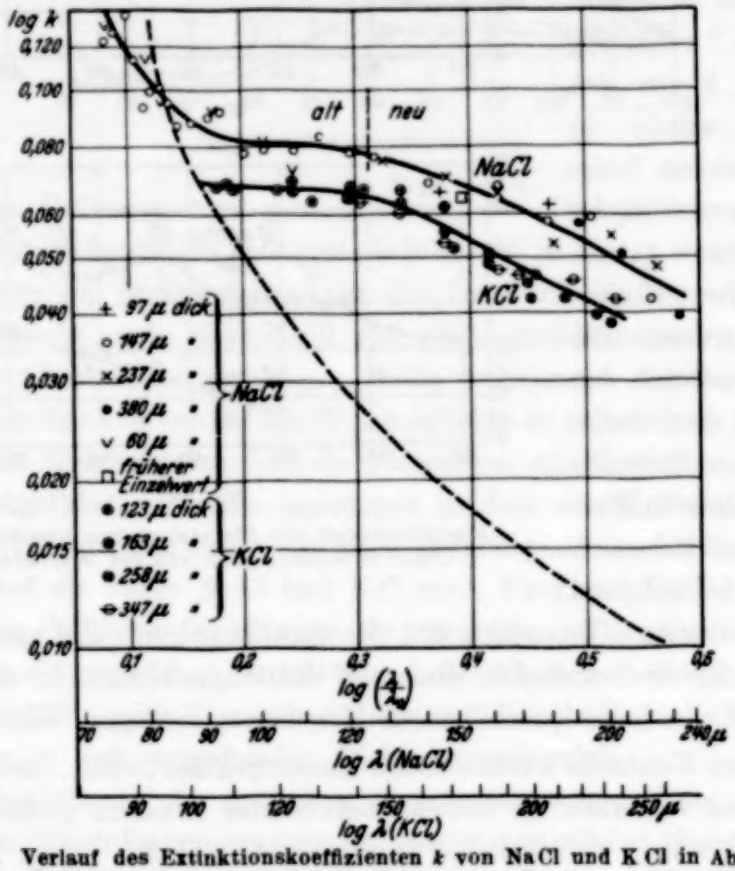


Fig. 5. Verlauf des Extinktionskoeffizienten k von NaCl und KCl in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Der gestrichelte Kurvenzug gibt den aus einer Dispersionsformel mit konstantem Dämpfungsfaktor berechneten Verlauf.

friedigend mit den aus den Interferenzeffekten berechneten n-Werten überein und bilden daher einen weiteren Beleg für die Sicherheit der Methodik.

In Fig. 5 ist bei 152 μ ein k-Wert in Form eines kleinen Quadrates eingezeichnet, der einer früheren Arbeit[1]) entnommen ist, wo er mit Hilfe

[1]) M. Czerny, ZS. f. Phys. **65**, 612, 1930.

von Tl J-Reststrahlen gemessen wurde. Der Wert stimmt mit den jetzigen Messungen überein. Diese Bestätigung ist wesentlich, da er von dem früher angenommenen Dispersionsverlauf stark abwich.

Die Messungen am KCl wurden in ganz entsprechender Weise durchgeführt, wie am NaCl. Die Resultate der Durchlässigkeitsmessungen sind in den Fig. 7a und b dargestellt. Die Interferenzminima und Maxima sind weniger deutlich als beim NaCl, weil das Reflexionsvermögen des KCl nur etwa 16% beträgt gegenüber etwa 19% beim NaCl. Zur weiteren Sicherung der n-Werte wurden wieder einige direkte Messungen des Reflexionsvermögens gemacht. Die Resultate sind mit in Tabelle 1 aufgenommen

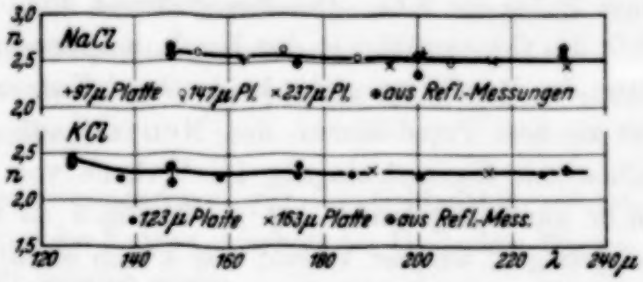


Fig. 6. Verlauf des Brechungsindex n für NaCl und KCl in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

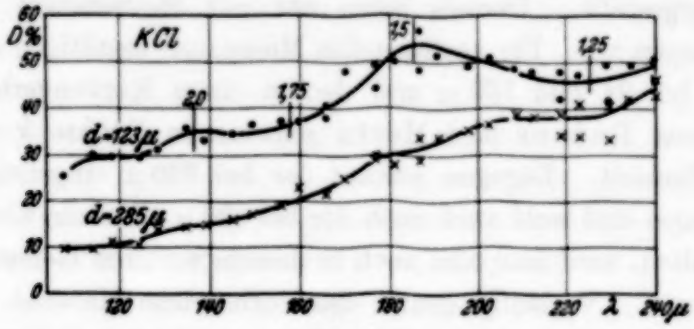


Fig. 7a.

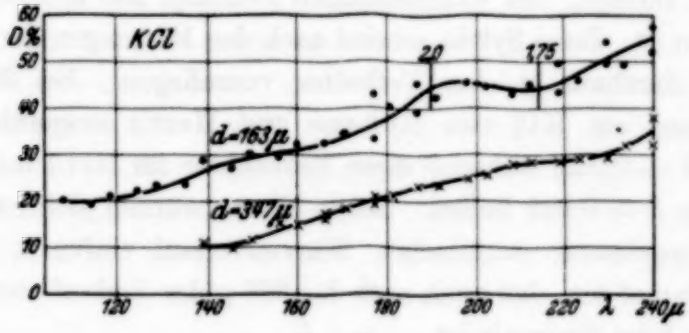


Fig. 7b.

Durchlässigkeit von KCl-Platten verschiedener Dicke in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

und die daraus berechneten n-Werte in Fig. 6b mit besonderer Markierung eingezeichnet. Ebenso sind in Fig. 5 die für KCl erhaltenen k-Werte eingetragen.

Der in Fig. 6a und b dargestellte Verlauf von n zeigt bei beiden Substanzen keine Anzeichen für das Auftreten einer Eigenschwingung in dem untersuchten Spektralbereich. Bei der Darstellung von k in Fig. 5 ist die Größe $\log(\lambda/\lambda_0)$ als Abszissenmaßstab gewählt, wobei λ_0 die Wellenlänge der ultraroten Eigenschwingung der Substanz ist, also 61,1 μ für NaCl und 70,7 μ für KCl. Das Bezugnehmen auf solche relative Wellenlängen läßt das Gesetzmäßige in den Resultaten besser zutage treten. In der Figur fällt das Parallelgehen der beiden $\log k$-Kurven auf, das durchaus analog ist zu dem Parallelismus, den Mentzel auf der kurzwelligen Seite der ultraroten Eigenschwingung im Verlaufe von $\log k$ bei NaCl, KCl und KBr kürzlich gefunden hat[1]). In Fig. 5 ist ferner als punktierte Linie eingetragen, welcher Verlauf von k sich ergibt, wenn man ihn aus einer Dispersionsformel mit einem konstanten Dämpfungsfaktor berechnet[2]). Es zeigt sich, daß die gemessenen Werte von den berechneten in charakteristischer Weise abweichen, und zwar zu hoch liegen. Diese Abweichungen waren schon in einer früheren Arbeit gefunden worden und sind dort in Fig. 17[3]) dargestellt. Damals lagen nur mit Reststrahlen ausgeführte Einzelmessungen vor. Die vorliegenden Messungen bestätigen die früheren Meßpunkte bei 94 und 152 μ und deuten einen Kurvenverlauf an, der nach dem von Rubens und Hertz gemessenen Punkte $k = 0{,}029$ bei $\lambda = 300$ μ hinzielt. Dagegen scheint der bei 320 μ eingetragene Punkt zu tief zu liegen und wohl auch noch der bei 420 μ. Um ein wirklich klares Bild zu erhalten, wird man also noch in diesem weiteren Gebiet Messungen machen müssen. Vorläufig deutet das vorhandene Material darauf hin, daß beim NaCl auf der langwelligen Seite ein breites Gebiet zu starker Absorption vorliegt, das wahrscheinlich zwischen 200 und 300 μ am ausgeprägtesten ist. Beim Sylvin scheint nach den Messungen der vorliegenden Arbeit ein durchaus gleiches Verhalten vorzuliegen. Bei 300 μ ist eine k-Bestimmung am KCl von Rubens und Hertz ausgeführt worden[4]). Sie ergibt $k = 0{,}025$, während diese Beobachter für NaCl bei der gleichen Wellenlänge $k = 0{,}029$ finden. Beide Werte würden sich zwangslos dem in Fig. 5 gegebenen empirischen Kurvenverlauf einfügen. Sie deuten vor allem darauf hin, daß auch noch bei 300 μ der Verlauf von k für Sylvin analog dem beim Steinsalz ist.

---

[1]) A. Mentzel, ZS. f. Phys. **88**, 194, 1934. — [2]) Vgl. M. Czerny, ZS. f. Phys. **65**, 625, 1930. — [3]) M. Czerny, ZS. f. Phys. **65**, 627, 1930. — [4]) H. Rubens und G. Hertz, Berl. Ber. 1912, S. 273.

Dieser letzte Punkt scheint wesentlich zu sein für die theoretischen Untersuchungen von M. Born und M. Blackman[1]). Diese Autoren erwarten beim NaCl ein Gebiet besonders starker Absorption in der Gegend von 400 μ, dagegen beim KCl erst in der Gegend von 2 mm. Während man nun in den vorliegenden Messungen schon eine gewisse Bestätigung ihrer Erwartungen für den Fall des NaCl sehen kann — obgleich die Messungen ja noch nicht bis 400 μ durchgeführt sind —, so ist doch das ausgesprochene Parallelgehen der KCl-Werte mit den NaCl-Werten wohl eher als unerwartet zu bezeichnen.

Die Beschaffung des Instrumentariums war aus Geldmitteln erfolgt, die in dankenswerter Weise von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt worden waren.

Berlin NW 7, Reichstagsufer 7/8, I. Physikal. Institut der Universität.

---

[1]) M. Born u. M. Blackman, ZS. f. Phys. **82**, 551, 1933; **86**, 421, 1933.

Eine Methode zur Messung kleiner Ausschläge bei der Lichtzeigerablesung.

Von **M. Czerny** in Berlin.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juli 1934.)

Zur Messung kleiner Ausschläge bei der Lichtzeigerablesung, die bei Benutzung einer gewöhnlichen Millimeterskale nur von der Größenordnung eines Millimeters sind, wird die Drehplattenmethode beschrieben. An Stelle der Skale wird ein leuchtender Spalt benutzt. Die bei einem Galvanometerausschlag auftretende Bewegung des Spaltbildes im Fernrohr wird dadurch kompensiert, daß eine zwischen Spalt und Galvanometerspiegel aufgestellte planparallele Platte um einen entsprechenden Winkel gedreht wird. Es wird gezeigt, daß der Tangens des Drehungswinkels der Planplatte ein Maß für den Ausschlag des Lichtzeigers darstellt. Die nötigen Bedingungen werden besprochen, unter denen diese Tangensbeziehung gilt. Experimentell wird gezeigt, daß ein mittlerer Fehler der Einzelmessung von etwa 1 bis 2 μ bei 1,50 m Lichtzeigerlänge sich erreichen läßt.

Die am häufigsten angewandte Methode zur Messung kleiner Galvanometerausschläge besteht darin, durch ein Fernrohr mit Fadenkreuz über den Galvanometerspiegel nach einer beleuchteten Millimeterskale zu visieren. Man wird bestrebt sein, möglichst großen Skalenabstand zu verwenden. Bei einem idealen Planspiegel von k mm Durchmesser sind k m der größte zulässige Abstand einer Millimeterskale (oder $k/2$ m für eine Halbmillimeterskale). Diese Regel ergibt sich direkt aus der bekannten Abbeschen Formel für das Auflösungsvermögen bei einer mikroskopischen Abbildung. Geht man mit der Skale weiter als k m oder verwendet man bei k m Abstand eine Einteilung feiner als 1 mm, so werden die Millimeterstriche vollkommen undeutlich, weil die Aperturbedingung nicht mehr erfüllt ist. Man verwendet daher im allgemeinen keine feineren Skalen als solche mit einem Strichabstand von 1 oder $^1/_2$ mm. Bei kleinen Ausschlägen in der Größenordnung des Millimeters fällt dann dem Schätzen der Zehntel- oder Hundertstelintervalle eine wesentliche Bedeutung zu. Nun ist ja bekannt, daß das Schätzen unter günstigen Bedingungen überraschend gute Resultate liefert, jedenfalls bessere, als man sie sich gewöhnlich selbst zutraut. Der maximale Fehler bleibt bei Anfängern fast immer unter $^1/_{10}$ mm und bei Geübten unter $^1/_{20}$ mm, und ein mittlerer Fehler von $^1/_{30}$ mm ist erreichbar. Doch bedeutet das genaue Schätzen bei langen Meßreihen eine erhebliche geistige Arbeit, die vor allem immer mit einem gewissen psychischen Unbehagen verbunden ist, da man, wie schon angeführt, den geschätzten Werten noch weniger Sicherheit zutraut, als sie im allgemeinen in Wirklichkeit besitzen. Nun gibt es ja einen radikalen Weg, um aus diesen Schwierigkeiten herauszukommen, nämlich die Ver-

wendung der zahlreichen in letzter Zeit beschriebenen thermo- und lichtelektrischen Relais, mit denen sich eine solche Vergrößerung des Ausschlages am Sekundärinstrument erzielen läßt, daß das Schätzen der Zehntelmillimeter unwesentlich wird. Diese Methoden leisten in der Tat bezüglich Vergrößerung des Ausschlages im wesentlichen alles, was zur Zeit von ihnen gefordert wird. Als Nachteile scheinen mir aber anzuführen zu sein, daß 1. ein nicht unerheblicher experimenteller Aufwand gefordert wird, 2. die strenge Proportionalität nicht immer ganz garantiert ist und 3. durch die Verstärkeranlage unter Umständen neue Störungsquellen eingeführt werden können. Ich glaube, daß diese Relaisanordnungen dort am Platze sind, wo man die Ausschläge gleich photographisch registrieren will; wenn man dagegen bei der direkten visuellen Beobachtung bleiben will, scheint es mir rationeller, die gewöhnliche Ablesemethode so auszugestalten, daß an Stelle des Schätzens der Intervallbruchteile eine direkte Meßmethode tritt. Vor allem scheint dies bei den Instrumenten naheliegend, bei denen man schon mit der gewöhnlichen Ablesemethode nicht mehr sehr weit von der Grenze der Brownschen Molekularbewegung entfernt ist. Es sei etwa das vielbenutzte Zernike-Galvanometer Type Zc angeführt, bei dem infolge der Brownschen Molekularbewegung mit Schwankung von $^1/_{20}$ mm bei 5 m Skalenabstand gerechnet werden muß. Hier bedarf es also weniger einer Vergrößerung des Ausschlages, als nur einer Methode, die das Schätzen der Intervallbruchteile durch ein möglichst einfaches Meßverfahren ersetzt.

Eine naheliegende und auch schon mehrfach benutzte Methode hierzu besteht darin, die Skale durch einen beleuchteten Spalt zu ersetzen und am Beobachtungsfernrohr ein Okular mit einem Schraubenmikrometer anzubringen. Es wurden einige Versuche in dieser Richtung ausgeführt. Es erwies sich als notwendig, an Stelle des gewöhnlichen Okulars ein etwa 70fach vergrößerndes Ablesemikroskop mit Okularschraubenmikrometer an das Fernrohr (Objektivbrennweite 34 cm) anzusetzen. Mit dieser Anordnung wurden ziemlich befriedigende Resultate erzielt, doch ergab sich als Schwierigkeit, daß das Fernrohr mit seiner extremen Vergrößerung sehr empfindlich gegen geringste Bewegungen ist und infolgedessen die Betätigung der Mikrometerschraube Schwierigkeiten macht. Ferner besteht die Gefahr, daß durch Verzeichnungsfehler des Mikroskopobjektivs die strenge Proportionalität zwischen Lichtzeigerbewegung und Drehung der Mikrometerschraube gestört wird.

Ein anderes Verfahren, nämlich die Ausschläge des Lichtzeigers durch mikrometrisches Verschieben des beleuchteten Spaltes zu kompensieren

und das stark vergrößernde Fernrohr nur als Nullinstrument zu verwenden, wurde nicht ausprobiert. Es dürfte keine unüberwindlichen technischen Schwierigkeiten machen, doch würde es eine sehr sorgfältige mechanische Ausführung der mikrometrischen Verschiebung (auf mindestens 1 μ genau) erfordern und noch irgendein Verfahren benötigen, um den Mechanismus zu betätigen und die Schraubenstellung abzulesen.

Statt den Spalt mikrometrisch verschiebbar zu machen, wurde vor den festen Spalt eine planparallele Platte in den Strahlengang geschaltet, die um eine vertikale Achse drehbar war. Durch passendes Drehen dieser Platte erzielt man bekanntlich[1]) eine Parallelverschiebung, die einer Spaltverschiebung äquivalent ist, sich aber in vieler Hinsicht technisch einfacher ausführen läßt. Das Fernrohr dient dann, wie schon gesagt, nur als Nullinstrument und die Drehung der planparallelen Platte bildet das Maß für den Ausschlag des Lichtzeigers. Es ist ein Vorteil der Methode, daß das Fernrohr und der Spalt unberührt fest stehen bleiben. Die Wirkungsweise der planparallelen Platte und die Fehlermöglichkeiten, die sie mit sich bringt, lassen sich verhältnismäßig leicht übersehen und sollen im folgenden besprochen werden.

Wenn ein Strahl unter dem Winkel α in eine planparallele Platte von der Dicke a und dem Brechungsindex n eindringt, so erleidet er eine Parallelverschiebung (vgl. Fig. 1)

$$\left.\begin{aligned} x &= a\,\frac{\sin\alpha-\beta)}{\cos\beta}, \\ \sin\beta &= \frac{1}{n}\sin\alpha. \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

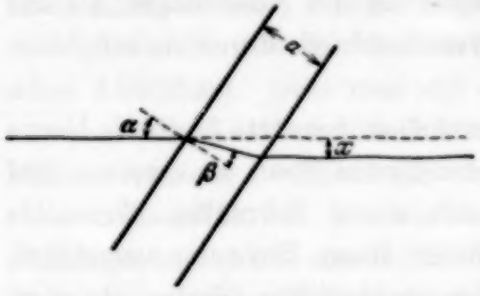


Fig. 1.
Parallelverschiebung x eines Strahles beim Durchgang durch die Planplatte der Dicke a.

Es ist für die praktische Anwendung von großer Bedeutung, daß dieser etwas unbequeme funktionale Zusammenhang zwischen dem Drehungswinkel α und der Parallelverschiebung x die folgende Reihenentwicklung zuläßt:

$$\left.\begin{aligned} \frac{x}{a} &= \frac{\sin(\alpha-\beta)}{\cos\beta} = \left(1-\frac{1}{n}\right)\operatorname{tg}\alpha + P_3\sin^3\alpha + P_5\sin^5\alpha + \cdots, \\ P_3 &= -\frac{1}{2}\left(1-\frac{2}{n}+\frac{1}{n^3}\right), \quad P_5 = -\frac{1}{8}\left(3-\frac{4}{n}-\frac{2}{n^3}+\frac{3}{n^5}\right). \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

[1]) Älteste, wesentliche Anwendung wohl im Helmholtz-Ophthalmometer, in neuerer Zeit auch bei geodätischen Instrumenten zwischen Objektiv und Okular eingebaut, vgl. etwa die Aufsätze von A. Fennel und H. Heckmann im Band 52 der ZS. f. Instrumentenkde. 1932.

Der Koeffizient P_3 wird Null für $n = \frac{2}{\sqrt{5}-1} = 1{,}6180$. Für kleinere Werte von n ist er positiv, für größere negativ. Der Koeffizient P_5 ist für die in Betracht kommenden Werte von n immer negativ und bewegt sich in der Größenordnung $-0{,}02$ bis $-0{,}04$, ist also auch sehr klein. Das hat zur Folge, daß bei geeigneter Wahl von n für einen großen Winkelbereich die Wirkung der Platte sehr nahezu proportional $\operatorname{tg}\alpha$ ist. Dies ermöglicht eine sehr einfache Meßtechnik.

In Fig. 2 ist eingetragen, was für ein relativer Fehler entsteht, wenn man nur mit $\left(1-\frac{1}{n}\right)\operatorname{tg}\alpha$ rechnet an Stelle der strengen Funktion. Es ist also

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{\frac{\sin(\alpha-\beta)}{\cos\beta} - \left(1-\frac{1}{n}\right)\operatorname{tg}\alpha}{\frac{\sin(\alpha-\beta)}{\cos\beta}} \sim \frac{P_3\sin^3\alpha + P_5\sin^5\alpha + \cdots}{\left(1-\frac{1}{n}\right)\operatorname{tg}\alpha} \quad (3)$$

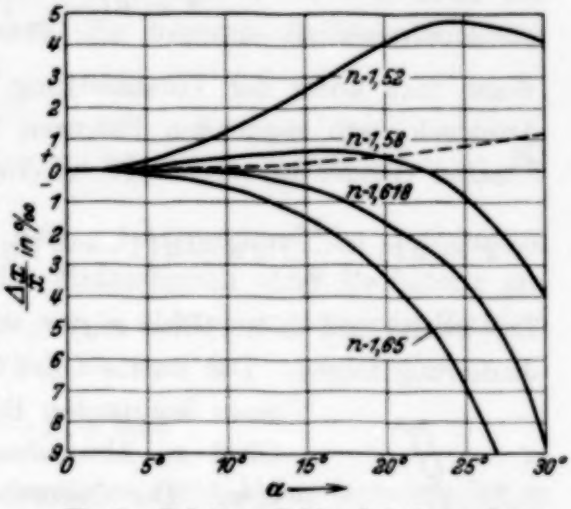


Fig. 2. Relativer Fehler bei Anwendung der einfachen Tangens-Beziehung an Stelle der strengen Formeln.

in Abhängigkeit von α gezeichnet[1]). Man sieht, daß man $n = 1{,}618$ zu wählen hat, wenn man einen kleinen Winkelbereich bis etwa 10^0 ausnutzen will, daß dagegen für ein Bereich bis 25^0 $n = 1{,}58$ im ganzen genommen günstiger ist[2]).

In Fig. 3 ist schematisch angedeutet, wie man den Tangens des Drehwinkels α mit einem Zeiger Z direkt auf der gleichmäßig geteilten Skale S abliest.

---

[1]) Die Bedeutung der gestrichelten Kurve wird später angegeben. — [2]) Die Fig. 2 gibt einen zuverlässigen Überblick, welcher Brechungsindex im ganzen genommen das Optimum ergibt, sie läßt aber die Fehler bei einem beliebigen Brechungsindex im allgemeinen zu groß erscheinen. Soll z. B. mit dem Brechungsindex 1,52 nur im Bereich von 0 bis 15^0 gearbeitet werden, so läßt die Figur Fehler erwarten, die von Null bis auf 0,26% ansteigen, $(1-1/n)\cdot\operatorname{tg}\alpha$ ist also in diesem Intervall immer zu klein. Wählt man es daher etwas größer, für das vorliegende Beispiel am besten $1{,}00142\,(1-1/n)\operatorname{tg}\alpha$, so ergibt sich bei 5^0 ein Fehler von $-0{,}11\%$, bei 10^0 $-0{,}01\%$ und bei 15^0 $+0{,}12\%$. Die Proportionalität mit $\operatorname{tg}\alpha$ ist also dann günstiger als sie nach Fig. 2 erscheint, aber immer noch wesentlich schlechter als sie sich mit einem Brechungsindex $n = 1{,}61$ in dem Intervall von 0 bis 15^0 ergeben würde.

Es ist jetzt noch zu besprechen, welche Fehler auftreten, wenn der wirkliche Aufbau nicht genau den Annahmen der Rechnung entspricht.

1. Die in Fig. 3 skizzierte Ablesemethode setzt voraus, daß der Lichtstrahl L die Planplatte P dann senkrecht durchdringt, wenn der Zeiger Z senkrecht zur Skale S steht. Besteht dagegen schon ein kleiner Einfallswinkel ε, wenn der Zeiger senkrecht zur Skale steht, so gilt für die Parallelverschiebung

$$x = a\left(-\frac{1}{n}\right)\operatorname{tg}(\alpha+\varepsilon).$$

Wenn man unter der Voraussetzung, daß ε genügend klein ist, diesen Ausdruck nach steigenden Potenzen von $\operatorname{tg}\varepsilon$ entwickelt und nur die linearen Glieder berücksichtigt, so erhält man

$$x = a\left(1-\frac{1}{n}\right)\operatorname{tg}\alpha + a\left(1-\frac{1}{n}\right)\operatorname{tg}\varepsilon + a\left(1-\frac{1}{n}\right)\operatorname{tg}^2\alpha\operatorname{tg}\varepsilon + \cdots \quad (4)$$

Das zweite und dritte Glied zeigen, was für Fehler aus dieser ungenauen Justierung folgen. Das zweite Glied ist meßtechnisch belanglos, weil es einen konstanten Betrag hat, dagegen führt das dritte Glied zu Abweichungen von der Proportionalität mit $\operatorname{tg}\alpha$. Der dadurch bedingte relative Fehler ist also

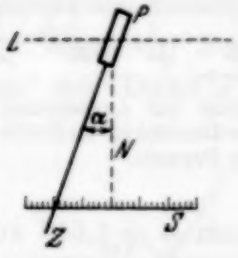


Fig. 3. Ablesung von $\operatorname{tg}\alpha$ auf der gleichmäßig geteilten Skale S.

$$\frac{a\left(1-\frac{1}{n}\right)\operatorname{tg}^2\alpha\operatorname{tg}\varepsilon}{a\left(1-\frac{1}{n}\right)\operatorname{tg}\alpha} = \operatorname{tg}\alpha\operatorname{tg}\varepsilon. \quad (5)$$

Wenn man als größten Wert von α 15^0 annimmt, so bleibt der Fehler kleiner als 0,001, wenn $\operatorname{tg}\varepsilon$ kleiner als $3{,}7\cdot 10^{-3}$ gehalten wird. Diese Bedingung läßt sich unschwer erfüllen. Man erkennt die Senkrechtstellung der Planplatte folgendermaßen: Wenn man durch den Spalt nach der Platte und dem Galvanometerspiegel schaut, muß man das Spiegelbild des Spaltes in der Planplatte projiziert sehen vor der Mitte des Galvanometerspiegels. Da sich das Spiegelbild um doppelt soviel verschiebt, als sich der Spiegel dreht, so muß zur Erfüllung obiger Bedingung das Spiegelbild nur weniger als 7,4 mm seitlich von der Spiegelmitte erscheinen, wenn der Abstand vom Spiegel bis zur Planplatte 1000 mm beträgt.

2. Ein weiterer Fehler entsteht, wenn die Platte nicht genau planparallel ist. Dann erfährt der Lichtstrahl beim Drehen der Platte nicht nur eine Parallelverschiebung, sondern noch eine veränderliche Richtungs-

ablenkung. Der Einfluß dieses Keilfehlers wird am geringsten sein, wenn die Keilkante senkrecht zur Drehungsachse gelegt wird, und am größten, wenn die Keilkante parallel zur Drehungsachse liegt. In diesem letzteren, ungünstigsten Falle ergibt die Rechnung folgendes: Wenn mit φ der Winkel bezeichnet wird, um den die beiden Oberflächen der Glasplatte gegeneinander geneigt sind, mit α der Einfallswinkel der Strahlung gegen die erste Grenzfläche, so bleibt beim Austritt aus der zweiten Glasfläche eine Richtungsablenkung des Strahles um den Winkel δ, die sich unter der Voraussetzung kleiner Beträge durch die folgende Reihenentwicklung darstellen läßt:

$$\delta = \varphi\left[(n-1) + \frac{1}{2}\left(n - \frac{1}{n}\right)\sin^2\alpha + \frac{1}{8}\left(3n - \frac{2}{n} - \frac{1}{n^3}\right)\sin^4\alpha + \cdots\right]. \quad (6)$$

Das erste Glied gibt einen festen Betrag (entsprechend der „minimalen Ablenkung durch das Prisma"), der meßtechnisch ohne Bedeutung ist. Die anderen beiden Glieder ergeben von α abhängige, störende Beträge. Für $n = 1{,}6$, $\varphi = 10''$, $\alpha = 15^0$ erhält man

$$\delta = \varphi\,(n-1) + 0{,}35''.$$

Dieser Betrag von 0,35″ erscheint zunächst recht klein, trotzdem ist er nicht belanglos. In Bogenmaß umgerechnet sind 0,35″ gleich $1{,}7 \cdot 10^{-6}$. Wenn der Abstand zwischen der Drehplatte und dem Spalt 1000 mm beträgt, so ergibt sich aus der Richtungsablenkung der Strahlung eine Spaltverschiebung um 1,7 μ, und wenn die Dicke der Drehplatte so bemessen ist, daß eine Drehung um 15⁰ eine Parallelverschiebung des Strahles um 0,85 mm erzeugt (das ist der Fall bei der Dicke $a = 8{,}5$ mm und $n = 1{,}6$), so macht das einen Fehler von 0,2% aus. Man wird also in der Praxis darauf zu achten haben, daß der Keilwinkel von vornherein möglichst unter 10″ ist, daß die Keilkante senkrecht zur Drehungsachse steht und daß der Abstand zwischen Platte und Spalt klein gehalten wird (etwa 30 cm).

3. Ein weiterer Fehler entsteht, wenn die Drehungsachse der Platte nicht vertikal steht (unter der Annahme, daß der Lichtstrahl horizontal verläuft und auch die Ablenkung in horizontaler Richtung gemessen werden soll). Eine Durchrechnung ergibt, daß der Fehlereinfluß gering ist, wenn die Neigung in einer Vertikalebene erfolgt, die den Lichtstrahl enthält oder senkrecht zum Lichtstrahl steht. Der größte Fehler resultiert, wenn die Ebene unter 45⁰ zum Lichtstrahl steht. Dann ergibt eine Abweichung der Achsenrichtung um 3,5⁰ aus der Vertikalen einen Fehler von 0,1%, wenn die Platte um 15⁰ aus der Nullstellung gedreht ist. Auch dieser Fehler

läßt sich also leicht unschädlich klein halten, wenn man an der Drehvorrichtung ein Senklot anbringt.

4. Als letzter derartiger Fehler wurde durchgerechnet, daß die Planplatte etwas schief zur Drehungsachse anmontiert ist. Es wurde angenommen, daß bei senkrechter Drehungsachse die Flächennormale der Glasplatte in der Nullstellung nicht mit dem Lichtstrahl zusammenfalle, sondern um einen kleinen Winkel ν nach unten oder oben abweiche. Für $\nu = 3^0$ und $n = 1{,}60$ entstehen dann im Drehbereich von Null bis 15^0 Fehler, die nur wenig über 0,01 % liegen, also ebenfalls nicht stören.

5. Alle vorhergehenden Betrachtungen beziehen sich auf die Parallelverschiebung eines Strahles beim Durchgang durch die Planplatte. Es bleibt nun noch die Frage nach dem genauen Zusammenhang dieser Parallelverschiebung x mit dem Drehungswinkel des Galvanometerspiegels. Die Verhältnisse sind in Fig. 4 dargestellt, Zur Verdeutlichung ist die Dicke a der Planplatte stark übertrieben gezeichnet. In Wirklichkeit wird das Verhältnis der Dicke a zum Abstand e zwischen Spalt und Galvanometer in der Größenordnung $a/e = {}^1/_{50}$ bis ${}^1/_{500}$ sein. In Fig. 4 ist D der leuchtende Spalt, A der Galvanometerspiegel. Das Fernrohr F ist so aufgestellt, daß in der Nullstellung des Galvanometerspiegels ein von D nach A geradlinig verlaufender Strahl in die Visierrichtung AF des Fernrohres abgelenkt wird. Dreht sich der Galvanometerspiegel im Uhrzeigersinne um $\gamma/2$, so wird ein in der Richtung BA auf den Spiegel fallender Strahl in die feste Visierrichtung AF gelenkt. Die Planplatte muß daher so gedreht werden, daß ein Strahl von D über C und B nach A geht. Man entnimmt der Figur, daß die Parallelverschiebung x dieses Strahles mit dem Winkel γ in dem Zusammenhang steht

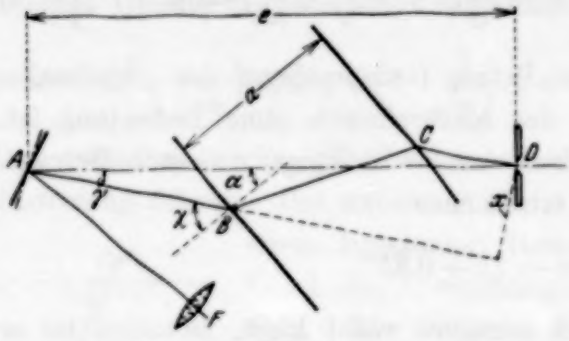


Fig. 4.
Zusammenhang zwischen der Drehung γ des Lichtzeigers mit der zur Kompensation nötigen Drehung α der Planplatte.

$$\sin\gamma = \frac{x}{e}.$$

Ferner zeigt die Figur, daß der Einfallswinkel χ der Strahlung bei der Planplatte nicht mehr identisch ist mit dem Drehwinkel α der Platte, wie bisher nach Fig. 1 angenommen wurde, sondern daß

$$\chi = \alpha + \gamma$$

ist. Unter der Voraussetzung, daß $a/e \ll 1$ ist, ist aber $\gamma \ll \alpha$, und daher ändern sich die früheren Betrachtungen, die gewissermaßen für den Grenzfall $a/e = 0$ durchgeführt sind, nur unwesentlich. Setzt man für x den Ausdruck der Formel (2) ein und berücksichtigt das eben Besprochene, so ergibt sich

$$\sin\gamma = \frac{a}{e}\left[\left(1-\frac{1}{n}\right)\operatorname{tg}(\alpha+\gamma) + P_3\sin^3(\alpha+\gamma) + P_5\sin^5(\alpha+\gamma) + \cdots\right]. \quad (7)$$

Entwickelt man die Ausdrücke auf der rechten Seite nach γ und berücksichtigt nur die linearen Glieder, so erhält man nach einer kleinen Umformung

$$\left.\begin{aligned} \sin\gamma = \frac{a}{e}\Bigg[&\left(1-\frac{1}{n}\right)\left(1+\frac{a}{e}\left(1-\frac{1}{n}\right)\right)\operatorname{tg}\alpha \\ &+\frac{a}{e}\left(1-\frac{1}{n}\right)^2\operatorname{tg}^3\alpha + P_3^*\sin^3\alpha + P_5^*\sin^5\alpha + \cdots\Bigg], \\ P_3^* &= P_3\cdot\left(1+3\frac{a}{e}\left(1-\frac{1}{n}\right)\right), \\ P_5^* &= P_5\cdot\left(1+5\frac{a}{e}\left(1-\frac{1}{n}\right)\right). \end{aligned}\right\} \quad (8)$$

Das Resultat ist also, daß zwischen $\sin\gamma$ und $\operatorname{tg}\alpha$ Proportionalität besteht. Da γ sehr klein ist, so besteht die Proportionalität auch in entsprechendem Maße für γ selbst und $\operatorname{tg}\gamma$. Die Korrekturglieder $P_3^*\sin^3\alpha$ und $P_5^*\sin^5\alpha$ unterscheiden sich nur um etwa 1% von den früher diskutierten Gliedern $P_3\sin^3\alpha$ und $P_5\sin^5\alpha$. In Fig. 2 würden sie daher Kurven ergeben, die mit den gezeichneten praktisch zusammenfallen. Neu hinzu tritt dagegen das Glied $\frac{a^2}{e^2}\left(1-\frac{1}{n}\right)^2\operatorname{tg}^3\alpha$. Sein Einfluß bleibt gering. In Fig. 2 ist als punktierte Linie eingezeichnet, was für prozentische Fehler entstehen aus der Nichtberücksichtigung dieses Gliedes, wenn man $a/e = 0{,}01$ und $n = 1{,}6$ annimmt. Der prozentische Fehler ist proportional zur Größe a/e, hängt dagegen nur wenig von n ab. Da der Fehler immer positiv ist, so kann er zum größten Teil durch den Einfluß der anderen Fehlerglieder ausgeglichen werden, indem man n etwas größer wählt. Während man z. B. für den Fall $a/e = 0$ eine besonders horizontal verlaufende Fehlerkurve in Fig. 2 erhält für $n = 1{,}618$, ergibt sich ein gleicher horizontaler Verlauf für $a/e = 0{,}01$, wenn man $n = 1{,}627$ wählt.

6. Die Aberrationsfehler, die das Strahlenbündel beim Durchgang durch die Planplatte bekommt, machen sich nicht störend bemerkbar, weil die Apertur zu klein ist. Zur Behebung der chromatischen Fehler kann man ein Grünfilter in den Strahlengang schalten.

Die Leistungsfähigkeit der Methode wird durch den Grad von Reproduzierbarkeit bestimmt, mit dem man das Spaltbild auf den Faden im Fernrohrokular mit Hilfe der Drehplatte einstellen kann. Das ist im gewissen Sinne ein photometrisches Problem, bei dem eine prinzipielle Grenze nicht ohne weiteres in Erscheinung tritt. In praktischer Hinsicht wird die Zuordnung des Fadens zu einem bestimmten Gebiet des Spaltbildes um so besser gelingen, je rascher der Intensitätswechsel im Bilde erfolgt. Das setzt voraus, daß der Galvanometerspiegel möglichst plan ist[1]). Ferner macht sich hier die Größe des Galvanometerspiegels als bestimmend für die Apertur bemerkbar. Das Spaltbild erscheint um so breiter und infolgedessen der Helligkeitswechsel im Bilde um so langsamer, je kleiner der Spiegeldurchmesser ist. Aber eine prinzipielle Grenze wird hier durch die Apertur nicht gesetzt, doch wird natürlich die wirkliche Einstellgenauigkeit um so größer, je schärfer das Spaltbild für das Auge definiert erscheint[2]). Um zu prüfen, was für ein Grad von Reproduzierbarkeit sich praktisch mit dem Auge erreichen läßt, wurde eine normale Drehplatteneinrichtung aufgebaut und nur der Galvanometerspiegel durch einen einwandfreien, vorderseitig versilberten festen Planspiegel ersetzt und die Apertur durch auswechselbare kreisförmige Blenden bestimmt. Der Aufbau war im einzelnen folgender: Als Lichtquelle diente eine 6 Volt-30 Watt-Glühlampe (Autoscheinwerferlampe). Ihre Glühspirale wurde auf einen aus Rasierklingen gebildeten Spalt abgebildet[3]), der einige μ breit war. Vor dem Spalt stand ein Grünfilter (V. G. 2 von Schott & Gen., Jena, 2 mm dick). Vom Spalt fiel die Strahlung durch die Drehplattenvorrichtung (22 cm Abstand) auf einen Planspiegel (Ersatz des Galvanometerspiegels, 122 cm Abstand vom Spalt). Der Spiegel reflektierte die Strahlung in das Fernrohr (50 cm Abstand). Etwa in der Mitte dazwischen war ein Blendenträger aufgebaut, in den eine 8 oder 14 mm-Blende eingesetzt werden konnte. Das Fernrohrobjektiv hatte 34 cm Brennweite. Als Okular war ein Ablesemikroskop angesetzt von 120facher Vergrößerung. Ein 8fach vergrößernder Zeiss-Achromat diente als Mikroskopobjektiv. Im Okular waren zwei Vertikalfäden vorhanden, deren Abstand ungefähr der Breite des Spaltbildes bei Verwendung

---

[1]) Ich habe mehrere Fälle, auch bei wertvollsten Galvanometern beobachtet, wo der Galvanometerspiegel einwandfrei war, dagegen das Galvanometerfenster die Abbildung grob verschlechterte. — [2]) An Stelle des Auges könnte man natürlich auch ein objektives Verfahren etwa mit Hilfe eines linearen Thermoelementes anwenden. — [3]) Es genügt, die Lampe unmittelbar hinter den Spalt zu stellen.

der 14 mm-Blende entsprach. Es standen zwei Drehplattenvorrichtungen zur Verfügung, die eine mit einer 7 mm-Planplatte, die andere mit einer 2 mm-Planplatte ausgestattet[1]). Einer Drehung um 1 mm, abgelesen auf der Tangensskale, entsprach bei der 2 mm-Platte einer Parallelverschiebung von 2,7 μ, bei der 7 mm-Platte von 9,5 μ. Diese Zahlen ermöglichen die Umrechnung der Einstellgenauigkeit auf der Tangensskale in die Lagenbestimmungsgenauigkeit am Spalt. Die Beobachtungsresultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Der Vermerk „Blende offen" oder „Mitte abgedeckt" bezieht sich auf folgendes: Wenn man bei einer Kreisblende einen vertikalen Mittelstreifen abdeckt, so erhält man bekanntlich bei dem Spaltbild einen rascheren Intensitätsabfall nach beiden Seiten[2]). Das muß eine bessere Einstellungsmöglichkeit geben. Es treten dann allerdings seitlich mehrere Helligkeitsmaxima und -minima auf, die aber hier nicht stören[3]). Bei der 8 mm-Blende wurde ein 8,7 mm breiter Mittelstreifen abgedeckt, bei der 14 mm-Blende ein 5,3 mm breiter. Bei der 14 mm-Blende kommt die durch das Abdecken erzielte bessere Einstellmöglichkeit in den Zahlen der Tabelle 1 deutlich zum Ausdruck. Bei der 8 mm-Blende tritt sie nicht in Erscheinung. Das dürfte daran gelegen haben, daß bei der 8 mm-Blende das Spaltbild merklich breiter war als der Abstand der beiden Fäden im Okular und die Einstellungsmöglichkeit dadurch überhaupt ungeschickter war als bei dem Spaltbild der 14 mm-Blende. Es dürfte sich vielleicht empfehlen, den Abstand der Doppelfäden im Okular variabel zu gestalten, um in jedem Falle die günstigste Einstellmöglichkeit zu haben.

Tabelle 1.
Mittlerer Fehler der Einzelmessung.

	Mit der 7 mm-Platte		Mit der 2 mm-Platte	
	auf der Skale	am Spalt	auf der Skale	am Spalt
8 mm-Blende, offen	± 0,25 mm	± 2,4 μ	—	—
8 mm-Blende, Mitte abgedeckt . .	± 0,25	± 2,4	± 0,60 mm	± 1,6 μ
14 mm-Blende, offen	± 0,20	± 1,9	—	—
14 mm-Blende, Mitte abgedeckt . .	± 0,14	± 1,3	± 0,38	± 1,0

Nach den Zahlen der Tabelle 1 wurde mit der dünneren Platte eine etwas größere Einstellsicherheit „am Spalt" erreicht als mit der dickeren Platte. Eigentlich war ein gleiches Resultat bei beiden Platten zu erwarten.

[1]) Die Platten waren aus dem Schottglas Ba LF 6 $n = 1{,}59$ von der Firma B. Halle Nachf., Berlin-Steglitz, hergestellt. — [2]) Vgl. P. Weiss, C. R. **128**, 876, 1899 oder G. Ising, Ann. d. Phys. **14**, 771, 1932. — [3]) Sie stören aber, wenn man eine gewöhnliche Millimeterskale anvisiert, da sie das Bild im allgemeinen unübersichtlicher machen.

Das etwas schlechtere Ergebnis bei der dickeren Platte dürfte vielleicht daran liegen, daß bei ihr ein 3,5mal genaueres Einstellen und Ablesen auf der Tangensskale erforderlich ist.

Arbeitet man mit einem wirklichen Galvanometer, so wird man im allgemeinen etwas schlechtere Resultate erhalten als nach Tabelle 1, weil eventuell der dünne Galvanometerspiegel schlechter ist und sich Bodenerschütterung und Brownsche Molekularbewegung bemerkbar machen. Die Beschaffung eines genügend guten Spiegels scheint nicht so schwierig zu sein, wie sie mitunter beurteilt wird. Ernster ist dagegen die genügende Beseitigung der Bodenerschütterungen (durch eine Juliussche Aufhängung oder dergleichen). Sie trifft die Thermorelaismethoden aber in gleichem Maße.

Bei einem Zernike-Galvanometer Type Zc wurde schon eingangs erwähnt, daß infolge Brownscher Molekularbewegung Schwankungen bis etwa $^1/_{20}$ mm bei 5 m Skalenabstand auftreten, d. h. etwa 15 μ bei 1,5 m Skalenabstand. Bei der vorher erwähnten 7 mm-Drehplatte hat man also Einstellschwankungen bis etwa 1,6 mm auf der Tangensskale zu erwarten, die von der Brownschen Molekularbewegung des Galvanometerspiegels herrühren. Im Vergleich zu ihnen treten die übrigen Einstellunsicherheiten der Drehplatte zurück. Bei diesem Galvanometer erschöpft also die Drehplattenmethode durchaus die Möglichkeiten des Instruments, und das zeigen auch die ausgeführten Meßreihen[1]).

Weitere Versuche wurden mit einem weniger empfindlichen, älteren Typ von Hartmann- & Braun-Galvanometer mit einem 15 mm-Spiegel gemacht. Das Galvanometer hatte eine 4 Ω- und 45 Ω-Wicklung. Die letztere wurde zu den Messungen benutzt. Im ungedämpften Zustand betrug die volle Schwingungsdauer 10 sec. Kritisch aperiodische Dämpfung wurde erreicht mit etwa 530 Ω Widerstand im Galvanometerkreis. 1 mm Ausschlag bei 1 m Skalenabstand ergab sich bei $5{,}8 \cdot 10^{-9}$ Amp. Mit der 7 mm-Drehplatte wurde bei 1,50 m Spaltabstand ein mittlerer Fehler der Einzelmessung auf der Tangensskale von 0,29 mm erreicht. Das gibt umgerechnet $\pm 1{,}1 \cdot 10^{-11}$ Amp. Infolge der Brownschen Molekularbewegung hat man bei diesem Galvanometer mit einer Unsicherheit der Strommessung von etwa $0{,}3 \cdot 10^{-11}$ Amp. zu rechnen. Man sieht, daß die Grenze hier nahe, aber noch nicht voll erreicht ist, doch hätte sich nach Tabelle 1 eine noch etwa doppelt so gute Ablesegenauigkeit mit der Dreh-

[1]) Vgl. die Messungen von C. H. Cartwright u. M. Czerny, ZS. f. Phys. **90**, 457, 1934.

platteneinrichtung erreichen lassen. Der Grund für die nicht volle Ausnutzung lag wahrscheinlich daran, daß sich Bodenerschütterungen noch etwas bemerkbar machten, trotzdem das Galvanometer auf einer erschütterungsfreien Aufstellung nach Müller aufgestellt war und die Ablesungen gegen 9 Uhr abends gemacht wurden. Die vorliegende Methode stellt eben an die erschütterungsfreie Aufstellung der Instrumente höhere Ansprüche als die bisherige Ablesemethode mit Skale und Fernrohr.

Für die bequeme Benutzung der Drehplatteneinrichtung ist es empfehlenswert, in einem Abstand von wenigen Zentimetern vor oder hinter der eigentlichen Planplatte eine zweite drehbare Planplatte einzuschalten. Mit ihrer Hilfe kann man vor jeder Messung das Spaltbild auf den Faden im Okular einjustieren, ohne den Zeiger der Meßplatte von einer festen Nullstellung wegzubewegen, wodurch dann das Ablesen des eigentlichen Ausschlages erleichtert wird. Die zweite Planplatte braucht natürlich nicht aus einer speziellen Glassorte zu bestehen und auch an ihre Planheit werden keine besonderen Ansprüche gestellt.

Zusammenfassend kann man also sagen, daß man mit der Drehplatteneinrichtung kleine Ausschläge bis zu einigen μ herab bei 1,50 m Lichtzeigerlänge messen kann, wobei der systematische Fehler sich unter 0,1 % halten läßt, wenn man ein Glas mit dem Brechungsindex vom ungefähren Werte 1,61 benutzt, den Drehbereich auf etwa $\pm 15^0$ beschränkt, den Keilwinkel der Platte unter 10″ hält, den Abstand zwischen Spalt und Drehplatte nicht zu groß wählt und darauf achtet, daß die Platte senkrecht zum Strahlengang steht, wenn der Zeiger senkrecht zur Tangensskale steht.

Herrn Dr. C. H. Cartwright danke ich herzlichst für wertvolle Hilfe und Beratung bei dem experimentellen Teil.

Physikalisches Institut der Universität Berlin NW. 7, Reichstagsufer.

Durchlässigkeitsmessungen im Spektralbereich von 50 bis 240 μ.

Von **C. Hawley Cartwright** in Berlin.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juli 1934.)

Im Bereich von 50 bis 240 μ wird die Strahlungsdurchlässigkeit von einer größeren Anzahl von Materialien gemessen, die als Strahlungsfilter und Schwärzungsmittel in Betracht kommen. Der Einfluß der Korngröße auf die Durchlässigkeit bei gepulverten Salzen wird untersucht.

Die vorliegenden Messungen knüpfen direkt an an die Untersuchungen von R. Bowling Barnes „Durchlässigkeitsmessungen im Gebiet von 20 bis 135 μ“[1]). Sie stellen eine Weiterführung dar, sowohl was den Wellenlängenbereich anbetrifft als was die Mannigfaltigkeit der untersuchten Materialien betrifft. Das praktische Bedürfnis nach solchen Untersuchungen ist dadurch gegeben, daß zum Ausbau der Spektroskopie im langwelligen Ultrarot eine möglichst eingehende Kenntnis von Materialien nötig ist, die als Strahlungsfilter und Schwärzungsmittel für die Empfänger Verwendung finden können. Da die allgemein theoretischen Gesichtspunkte, die eine Voraussage über das optische Verhalten eines Materials gegenüber langwelligem Ultrarot ermöglichen, durchaus unzureichend sind, so ist ein im wesentlichen empirisches Vorgehen erforderlich.

Von grundlegender Bedeutung für die Spektroskopie im langwelligen Ultrarot ist die Verwendung des kristallinen Quarzes. In einer Schichtdicke von einigen Millimetern ist er vom Sichtbaren her bis etwa 5 μ durchlässig, bis etwa 40 μ undurchlässig, dann folgt ein Gebiet einer schwachen Durchlässigkeit, das nochmals durch eine Absorptionsstelle bei 78 μ begrenzt wird, und erst über 80 μ wird er verhältnismäßig gut durchlässig. Wenn man die Strahlung im langwelligen Ultrarot mit dem Gitter zerlegen will, braucht man daher außer Quarz noch Filter, die das Gebiet intensiver Strahlung vom Sichtbaren bis 5 μ vollständig unterdrücken und im Langwelligen durchlässig sind. Ferner benötigt man Filter, die die Strahlung im Gebiet von 40 bis 80 μ schwächen, weil diese Strahlung sonst als Spektrum höherer Ordnung stören kann, und schließlich braucht man Filter im langwelligsten Gebiet, die eine möglichst weitgehende Vorzerlegung der Strahlung bewirken, damit dem Gitter nur die Feinzerlegung eines geringen Wellenlängenbereiches überlassen bleibt. Der letzte Gesichtspunkt

---

[1]) R. Bowling Barnes, Phys. Rev. **39**, 562, 1932.

ist der gleiche, aus dem man im Sichtbaren und Ultravioletten eine doppelte spektrale Zerlegung anwendet, um rein monochromatische Strahlung zu erhalten.

Zu den folgenden Messungen wurde der gleiche Spektrometeraufbau benutzt, wie bei den vorstehenden, gemeinsam mit M. Czerny durchgeführten Messungen des Verlaufes der Dispersion von NaCl und KCl im Gebiet von 120 bis 240 μ. Zur Durchführung der Messungen im Gebiet von 50 bis 120 μ wurden die mit NaCl und KCl bestäubten Paraffinfilter weggelassen.

Durchlässigkeitsmessungen an kristallinem Quarz. In Fig. 1 sind die Durchlässigkeitsmessungen an einer 1,03 mm dicken, parallel zur optischen

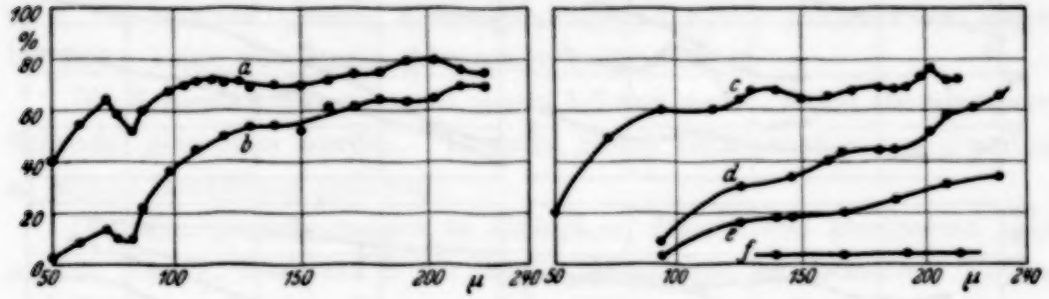


Fig. 1.

Durchlässigkeit von kristallinem Quarz a) 1,03 mm ||, b) 6,05 mm ⊥. Durchlässigkeit von geschmolzenem Quarz c) 0,19 mm, d) 0,86 mm, e) 2,09 mm. Durchlässigkeit von Glas f) 0,16 mm.

Achse geschnittenen Quarzplatte (Kurve *a*) und einer 6,05 mm dicken, senkrecht zur optischen Achse geschnittenen Quarzplatte (*b*) dargestellt. Es sind die gleichen Platten, die Barnes bis nach kürzeren Wellen hin untersucht hat. Infolge geringerer Dispersion tritt in den Kurven nur die Absorptionsstelle bei 78 μ auf, während die anderen schwächeren Absorptionsstellen, die Barnes im anschließenden Bereich bis 130 μ fand, unterhalb des Auflösungsvermögens des Spektrometers liegen. Andererseits geht aus den Messungen hervor, daß im Gebiet von 130 bis 240 μ keine ausgesprochene Stelle selektiver Absorption auftritt.

Durchlässigkeit von geschmolzenem Quarz und Glas. Geschmolzener Quarz (Fig. 1, Kurve *c, d, e*) hat ein viel höheres Absorptionsvermögen als kristalliner Quarz. Zum Ausfiltern der Strahlung von etwa 5 bis 40 μ kann man eine 1 mm dicke Platte aus kristallinem Quarz ersetzen durch eine etwa 0,2 mm dicke Platte aus geschmolzenem Quarz. Für Messungen über 200 μ hinaus könnte eine 0,9 mm dicke Platte aus geschmolzenem Quarz ein brauchbares Filter sein zur Beseitigung der Strahlung aus dem Gebiet von etwa 5 bis 80 μ. In Kurve *f* ist ferner die Durchlässigkeit einer

0,16 mm dicken Glasplatte (Mikroskop-Deckglas) dargestellt. Die Absorption des gewöhnlichen Glases im langwelligen Ultrarot ist also sehr stark. Selbst wenn die Glasdicke klein ist gegenüber der Wellenlänge, ist die Absorption noch deutlich, Dies zeigt der Kurvenzug *r* in Fig. 2, der eine nur etwa 40%ige Durchlässigkeit einer 12 μ dicken Glasplatte für eine 120 μ Strahlung ergibt.

Durchlässigkeit von Paraffin. Das zu den Messungen der Fig. 2, *a—d* verwandte Paraffin hatte einen Schmelzpunkt von 68 bis 72° C. Es war bezogen von der Firma Schering-Kahlbaum, Berlin. Paraffin mit einer

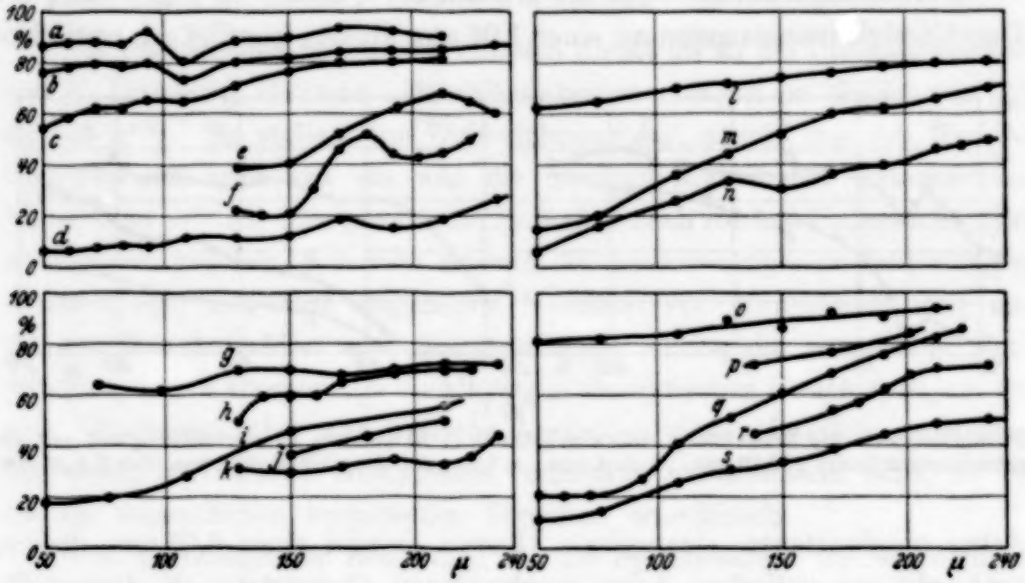


Fig. 2.

Durchlässigkeit von Paraffin, Schmelzpunkt 68—72° C a) 0,25 mm, b) 1,00 mm, c) 2,00 mm, d) 13,00 mm; Glimmer e) 40 μ, f) 80 μ; Kolophonium g) 140 μ; Cellophan h) 21 μ; Bakelite i) 100 μ; Schwefel, rhombisch j) 1,5 mm; Hartgummi k) 0,54 mm; schwarzes Seidenpapier l) 25 μ; weißes Filterpapier m) 0,13 mm; schwarzes Photopapier n) 0,13 mm; Campher-Ruß o) 0,6 mg/cm²; Auerstrumpf-Material p) 3,0 mg/cm²; Ruß q) 3,0 mg/cm² < 10 μ; Glas r) 12 μ; Ruß s) 5,0 mg/cm² < 10 μ.

Schmelztemperatur von 42 bis 44° wurde auch untersucht, ergab aber über 100 μ sehr nahezu die gleiche Durchlässigkeit wie das hochschmelzende Präparat. Unterhalb von 100 μ hatte das tiefer schmelzende Präparat eine etwas größere Absorption. Ferner wurde ein Paraffin mit dem Schmelzpunkt 78 bis 83° C untersucht, das von der Firma Fränkel und Landau. Berlin-Oberschöneweide geliefert war. Es ergab praktisch den gleichen Durchlässigkeitsverlauf. Schließlich wurde das Paraffin mit dem Siedepunkt 78 bis 83° C noch einer Vakuumdestillation unterworfen, um wenn möglich seinen Schmelzpunkt noch zu erhöhen und eine geringe gelbfärbende Verunreinigung zu beseitigen, aber auch hierdurch ergab sich

keine wesentliche Änderung der Durchlässigkeit. Um nachzuprüfen, ob die Herstellung eines Prismas aus Paraffin in Betracht kommt, wurde ein 13 mm dickes Stück gemessen. Leider zeigen die Messungen (Fig. 2d), daß das Paraffin oberhalb von 100 μ doch noch mehr absorbiert als kristalliner Quarz. Außerdem ist wohl auch keine starke Änderung des Brechungsindex bei den langen Wellen zu erwarten.

Durchlässigkeit von Kolophonium, Glimmer und Schwefel. Die Kurve *g* in Fig. 2 zeigt die Durchlässigkeit einer Kolophoniumplatte von 140 μ Dicke. Die Maxima und Minima, die in den Kurven *e* und *f* der Fig. 2 bei 40 und 80 μ dicken Glimmerscheiben auftreten, beruhen wahrscheinlich auf Interferenzeffekten der vorderseitig und rückseitig reflektierten Strahlung. Barnes fand ein starkes Absorptionsband des Glimmers bei 95 μ. Die hier vorliegenden Messungen zeigen, daß im anschließenden Gebiet bis 240 μ keine sehr starke Absorption mehr auftritt.

Die Schwefelkurve *j* ist mit einem 1,5 mm dicken Stück rhombischem Schwefel gewonnen worden. Dasselbe Stück hatte auch schon Barnes zu seinen Messungen gedient.

Durchlässigkeitsmessungen an Cellophan, Bakelit und Hartgummi sind in den Kurven *h*, *i* und *k* dargestellt, *Messungen an schwarzem Papier und Filterpapier in den Kurven l, m, n.* Das schwarze Papier war solches, wie es zum Einpacken von photographischen Platten benutzt wird. Das Filterpapier war ein besonders reines Material für quantitative chemische Analysen, das sich fast ohne Hinterlassung von Asche verbrennen läßt. Beide Papiere hatten die gleiche Dicke. Die Stoffe, die zum Schwärzen des Photopapiers angewandt werden, scheinen sich also an der allgemeinen Absorption im langwelligen Ultrarot zu beteiligen.

Durchlässigkeit von Rußschichten, Auerstrumpfmaterial und Glas. Die Kurve *o* zeigt die Durchlässigkeit einer Rußschicht. Der Ruß war durch Verbrennen von chemisch reinem Campher gewonnen und auf einer dünnen Celluloidschicht aufgefangen. Es lagen 0,6 mg Ruß pro cm^2. Durch die Schicht hindurch war die Sonne gerade noch zu sehen. Solche Filter sind bekanntlich sehr wertvoll zur Beseitigung des Sichtbaren und des kurzwelligen Ultrarots, aber sie sind nicht vollständig durchlässig im langwelligen Ultrarot, und man muß daher in der Anwendung von zuviel Ruß vorsichtig sein.

Kurve *r* zeigt die schon früher erwähnte Durchlässigkeit einer 12 μ dicken Platte von gewöhnlichem Glas (etwa 3 mg/cm^2).

Bei den Kurven *p*, *q* und *s* waren die Materialien auf einer 1 mm dicken Paraffinplatte aufgebracht. Die Absorptionsverluste durch das Paraffin

sind aber abgezogen, wobei die Paraffinkurve *b* benutzt wurde. Die Kurve *p* zeigt die Durchlässigkeit von fein gepulvertem Auerstrumpfmaterial in einer gleichmäßigen Schichtdicke von 3 mg/cm². Die Kurven *q* und *s* stellen die Durchlässigkeit von Rußschichten der Dicke 3 und 5 mg/cm² dar.

Durchlässigkeit von gepulverten Salzen. Nach den grundlegenden Arbeiten von Rubens kann man erwarten, daß sich ausgesprochenere Absorptionsbanden im langwelligen Ultrarot ergeben werden, wenn man Salze benutzt, deren Eigenfrequenzen in dem gewünschten Spektralbereich liegen. Für NaCl und KCl ist es verhältnismäßig leicht, eine Filterplatte aus einem großen Kristall herzustellen, andere Salze kann man im Vakuum auf Celluloidmembranen aufdampfen. Barnes und Czerny[1]) haben gezeigt, daß man praktisch die gleiche Durchlässigkeit mit diesen aufgedampften Schichten erhält wie mit Schichten aus massivem Material. Solche Schichten zeigen aber nur einen unbefriedigend langsamen Anstieg der Durchlässigkeit nach langen Wellen zu[2]). Daß man solche Strahlungsfilter zu einer besseren Selektivität entwickeln kann, wenn man die Salze in einer passend gewählten Korngröße anwendet, hat Pfund[3]) im kurzwelligen Ultrarot gezeigt. Hirsekorn[4]) hat Filter im langwelligen Ultrarot untersucht, die durch Verdampfen der Salze in Luft gewonnen waren. Sie waren sehr feinkörnig und zeigten kein voll befriedigendes Verhalten. In der vorliegenden Arbeit wurden daher Messungen mit mechanisch gepulverten Salzen durchgeführt. Da es in den meisten Fällen wünschenswert ist, ein Paraffinfilter im Strahlengang zu haben, so kann man die feingepulverten Salze mit dem Paraffin vermischen und in Plattenform gießen oder die gepulverten Salze auf der Paraffinoberfläche aufstäuben.

Durchlässigkeit von NaCl *in Paraffin.* Kurve *a* in Fig. 3 zeigt die Durchlässigkeit einer 2 mm dicken Platte aus reinem Paraffin. Kurve *b* zeigt die Durchlässigkeit einer ebenso dicken Paraffinplatte, in die eine massive NaCl-Platte von 98 μ Dicke eingebettet ist. In Kurve *c* ist die Durchlässigkeit einer 2 mm dicken Paraffinschicht dargestellt, die mechanisch zerkleinerte NaCl-Teilchen (kleiner als 10 μ) in einer Menge von 15 mg/cm² enthält. Kurve *d* schließlich gilt für ein Filter von nahezu gleicher Art wie bei Kurve *c*, nur daß die Teilchen größer sind, und zwar bleibt ihre Kantenlänge unter 50 μ (wenn man die Teilchen als kleine Würfel betrachtet). 15 mg NaCl pro cm² sind äquivalent einer massiven Kristallplatte von

---

[1]) R. B. Barnes u. M. Czerny, ZS. f. Phys. **72**, 447, 1931. — [2]) Vgl. die vorstehende Arbeit von Cartwright und Czerny über Dispersionsmessungen am NaCl und KCl im langwelligen Ultrarot. — [3]) A. H. Pfund, Phys. Rev. **36**, 71, 1930. — [4]) H. G. Hirsekorn, Ann. d. Phys. **6**, 985, 1930.

70 μ Dicke. Es geht daher aus der Figur deutlich hervor, welchen Einfluß die Teilchengröße auf die Durchlässigkeit eines solchen Filters hat.

Es ist schwierig, eine gleichmäßige Verteilung des Salzes in dem geschmolzenen Paraffin zu erzielen, selbst wenn es sehr fein gepulvert ist. Die Salzteilchen neigen dazu, sich in kleinen Klumpen anzusammeln. Der Effekt der Teilchengröße kann daher besser verfolgt werden an Hand

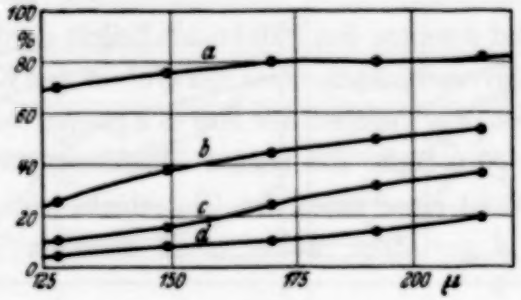


Fig. 3.
Durchlässigkeit von 2,00 mm Paraffin a) nur Paraffin.
" " 2,00 " " und b) 98 μ Na Cl Kristallplatte.
" " 2,00 " " " c) 15 mg/cm² Na Cl < 10 μ.
" " 2,00 " " " d) 15 mg/cm² Na Cl < 50 μ.

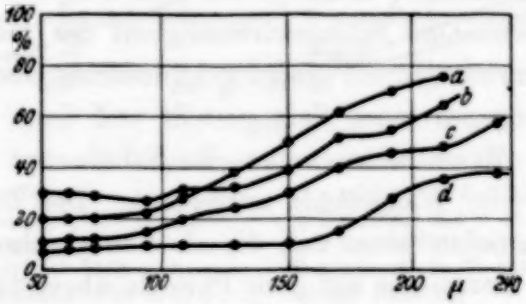


Fig. 4.
Durchlässigkeit von 1,00 mm Paraffin und a) 2 mg/cm² KCl < 50 μ.
" " 1,00 " " " b) 2 mg/cm² KCl 50—60 μ.
" " 1,00 " " " c) 3 mg/cm² Glas < 50 μ.
" " 1,00 " " " d) 3 mg/cm² Glas 50—80 μ.

der Fig. 4, wo das gepulverte Material gleichmäßig auf der Oberfläche einer 1 mm dicken Paraffinplatte aufgestäubt war.

Durchlässigkeit von gepulvertem KCl *und gepulvertem Glas.* Zum Vergleich von KCl und NaCl sei daran erinnert, daß die Eigenschwingung von KCl bei 71 μ und von NaCl bei 61 μ liegt. Die Durchlässigkeit von kristallinem KCl ist oberhalb von 100 μ etwas größer als die von NaCl. Kurve *a* in Fig. 4 zeigt die Durchlässigkeit einer 1 mm dicken Paraffinplatte, auf die eine gleichmäßige Schicht von 2 mg KCl-Partikelchen pro cm² aufgestäubt war. Die Teilchen waren durch ein Sieb hindurchgegangen mit viereckigen Öffnungen von 50 μ Seitenlänge. Die Kurve *b* zeigt Messungen mit einem

analogen Filter, bei dem die Teilchen durch ein 60 μ-Sieb hindurchgegangen waren, aber nicht durch ein 50 μ-Sieb. Denkt man sich die Teilchen als kleine Würfelchen von 50 μ Seitenlänge, so bedeckt eine Schicht von 2 mg/cm², wie sie hier verwandt wurde, nur $^1/_5$ der gesamten Oberfläche. Trotzdem ist die Durchlässigkeit oberhalb von 100 μ wesentlich geringer als für eine massive KCl-Platte von 10 μ Dicke, die ebenfalls 2 mg/cm² besitzt.

Die Kurven *c* und *d* zeigen den Effekt der Teilchengröße auf die Durchlässigkeit von Glaspulverschichten. Das Glaspulver der Kurve *c* ging durch ein 50 μ-Sieb hindurch, die Teilchen der Kurve *d* gingen durch ein 80 μ-Sieb, aber nicht durch ein 50 μ-Sieb. Bei beiden Glasfiltern waren 3 mg/cm² aufgebracht, das entspricht einer massiven Glasschicht von etwa 12 μ Dicke. Die Kurven *c* und *d* gestatten daher einen direkten Vergleich mit der Glaskurve *r* in Fig. 2.

Wie man aus den KCl-Kurven der Fig. 4 ersieht, werden die Filter selektiver, wenn die Teilchen kleiner werden. Ein Sieb mit den viereckigen Öffnungen 50 · 50 μ² war das feinste, das zu beschaffen war. Es ergab sich aber, daß man noch kleinere Teilchen aus dem Pulver absondern konnte, wenn man die verschiedene Sinkgeschwindigkeit der Teilchen in Luft zu ihrer Trennung ausnutzte. In ein großes geschlossenes Glasgefäß wurde eine Schale mit dem feingepulverten Salz gestellt und dann ein Luftstrahl in das Salz geblasen. Etwa 20 cm neben der Schale war eine 1 mm dicke Paraffinplatte und eine Waagschale aufgestellt. Der Luftstrahl wirbelte gerade die kleinsten Salzteilchen auf, die als eine gleichmäßige Wolke das Gefäß füllten. Die Menge des auf dem Paraffin abgesetzten Salzes wurde durch Abwiegen der daneben gesetzten Waagschale bestimmt. Die Angabe „Teilchen kleiner als 10 μ" soll besagen, daß die größten Teilchen eine Fallgeschwindigkeit in Luft hatten, die gleich oder kleiner war als die Fallgeschwindigkeit, die man für kugelförmige Salzteilchen von 10 μ Durchmesser nach dem Stokesschen Fallgesetz berechnen würde. Die Bezeichnung „< 50 μ" soll besagen, daß die Teilchen durch das Sieb mit den Öffnungen 50 · 50 μ² gingen.

In Fig. 5 sind die Messungsresultate für eine größere Zahl von Salzen zusammengestellt, die in der eben angegebenen Weise auf 1 mm dicke Paraffinplatten aufgestäubt waren. Die Paraffinabsorption ist bei den Kurven noch mit inbegriffen. Die Durchlässigkeit des reinen Paraffins ist in den Kurven *a* und *m* gesondert dargestellt. Die KCl-Kurven (Fig. 4a und b und Fig. 5b) zeigen wieder deutlich, wie mit wachsender Korngröße das Absorptionsgebiet verbreitert und die Durchlässigkeit für lange Wellen

vermindert wird. Diese Erscheinung wurde auch noch durch einige weitere Messungen bestätigt, bei denen Teilchen von möglichst einheitlicher Gestalt benutzt wurden.

Einige der zuvor behandelten Materialien waren untersucht worden, um ihre Brauchbarkeit als Schwärzungsmittel für Strahlungsempfänger im langwelligen Ultrarot zu prüfen. Das Wesentliche ist hierbei, daß das

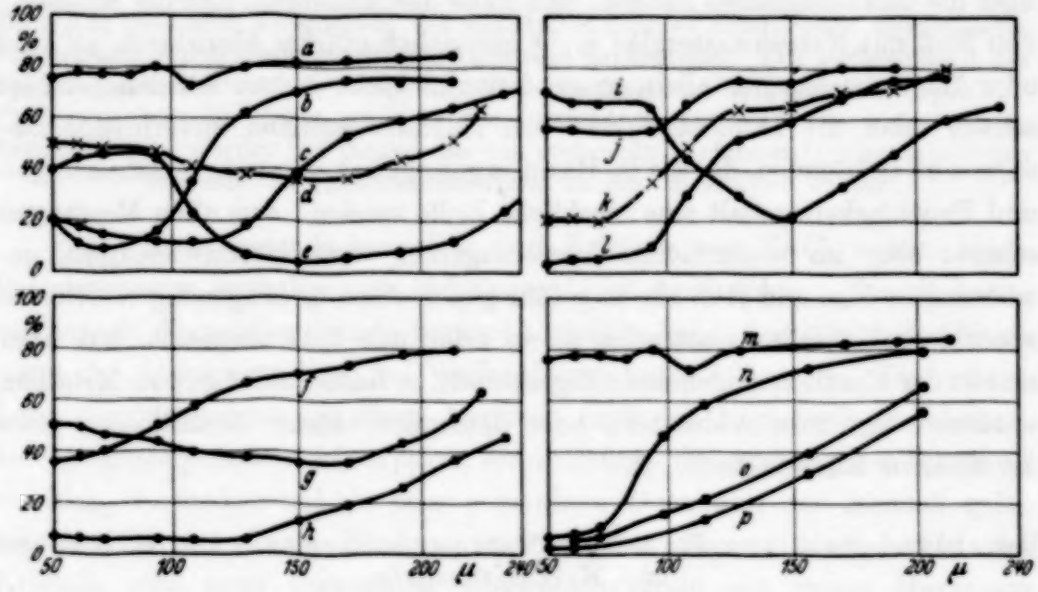


Fig. 5.

Durchlässigkeit von 1,00 mm Paraffin und:

a) nur Paraffin;
b) 2 mg/cm² $KCl < 10\,\mu$;
c) 6 mg/cm² $KBr < 50\,\mu$;
d) 3 mg/cm² $TlCl < 50\,\mu$;
e) 6 mg/cm² $TlBr < 50\,\mu$;
f) 3 mg/cm² $CaF_2 < 10\,\mu$;
g) 3 mg/cm² $CsCl < 50\,\mu$.
h) 3 mg/cm² $NH_4Cl < 50\,\mu$.
i) 6 mg/cm² $TlJ < 10\,\mu$;
j) 3 mg/cm² $KJ < 10\,\mu$;
k) 6 mg/cm² $NaF < 10\,\mu$;
l) 3 mg/cm² $NaCl < 10\,\mu$;
m) nur Paraffin;
n) 1 mg/cm² $NaCl < 10\,\mu$, 2 mg/cm² $KCl < 10\,\mu$;
o) 1 mg/cm2 $NaCl < 10\,\mu$, 2 mg/cm² $KCl < 10\,\mu$, 3 mg/cm² $CsCl < 50\,\mu$;
p) 1 mg/cm² $NaCl < 10\,\mu$, 2 mg/cm² $KCl < 10\,\mu$, 3 mg/cm² $TlJ < 10\,\mu$.

Absorptionsvermögen sehr groß ist, damit eine dünne Schicht mit kleiner Wärmekapazität bereits genügt. Aus den Kurven der Fig. 2 ersieht man, daß Ruß ungefähr ebenso schwarz ist wie Glas, das seinerseits mehr absorbiert als irgendeiner der anderen untersuchten Stoffe. Für allgemeine Zwecke ist Ruß wohl doch das geeignetste Material. Die erforderliche Schichtdicke kann nach den Angaben der Fig. 2 abgeschätzt werden. Man hat dabei zu berücksichtigen, daß Ruß auf einem metallischen Empfänger doppelt wirksam ist, weil die Strahlung, die bis zu dem Metall durchdringt, von diesem praktisch vollständig reflektiert wird und daher die Rußschicht nochmals durchsetzt. Glas hat indessen für einen Empfänger im extremen

Ultrarot den Vorteil gegenüber Ruß, daß es die Strahlung unter 5 μ wenig oder fast gar nicht absorbiert. Dadurch bekommt der Empfänger eine sehr erwünschte Selektivität für die langwellige Strahlung.

Als gutes Schwärzungsmittel im langwelligen Ultrarot ist von Rubens und Hoffmann[1]) eine Mischung von einem Teil Natronwasserglas und zwei Teilen Ruß empfohlen worden. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die diesbezüglichen Zahlen. Ich habe den Eindruck, daß die Mischung von Ruß mit Natronwasserglas nicht wesentlich stärker absorbiert, als Ruß oder Natronwasserglas allein in so dicker Schicht es tun würden. Es ist schwer über die Durchlässigkeit von Natronwasserglas zuverlässige Resultate zu bekommen, da, wie B. Barnes gezeigt hat, Alterungserscheinungen und Feuchtigkeitsgehalt eine merkliche Rolle spielen. Aus allen Messungen scheint aber im wesentlichen hervorzugehen, daß Natronwasserglas, gewöhnliches Glas und Ruß alle ungefähr gleich stark im langwelligen Ultrarot absorbieren. Natronwasserglas allein oder mit Ruß gemischt, hat aber eine in der Praxis unangenehme Eigenschaft, es haftet nicht gut an Metallen, sondern neigt zum Abblättern oder deformiert dünne Metallfolien, etwa die dünnen Radiometerflügel.

Durchlässigkeit von Ruß und Natronwasserglas nach H. Rubens und K. Hoffmann[1]).

	mg/cm²	Wellenlänge				
		0,9 μ	4,4 μ	52 μ	117 μ	~ 300 μ
Terpentinruß	1,46	0,1%	11,9%	65,7%	89,1%	96,4%
	13,21	0,0	0,0	8,7	23,1	48,5
Natronwasserglas	~ 15	97,5	1,7	0,0	6,8	60,0
	~ 25	—	0,0	0,0	1,2	33,6
1 Natronwasserglas + 2 Ruß	66	0,0	0,0	0,0	0,8	4,2

Ich danke Herrn Prof. Dr. M. Czerny herzlichst für das zur Verfügungstellen seiner Instrumente und das Interesse, das er den Messungen entgegen gebracht hat.

[1]) H. Rubens u. K. Hoffmann, Berl. Ber. 1922, S. 424, Nr. 27. In der Orginalarbeit steht als Dickenangabe mg/dcm². Die Bezeichnung dcm² ist nicht klar. 1 dcm² scheint zu bedeuten 1 d (cm²) = 10 cm². Nur bei dieser Annahme versteht man, daß eine 660 mg/dcm² schwere Schicht von Ruß und Natronwasserglas 220 μ dick sein soll (unter der Annahme eines spezifischen Gewichtes von 3), und nur dann besteht Übereinstimmung mit meinen Messungen. In obiger Tabelle ist unter dieser Annahme alles auf die übliche Bezeichnung mg/cm² umgerechnet.

Über die ultraviolette Fluoreszenz der röntgenisierten Steinsalzkristalle.

Von **W. Kudrjawzewa** in Tomsk.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juni 1934.)

Es wurde die unter Einwirkung des sichtbaren Lichtes entstehende ultraviolette Fluoreszenz röntgenisierter Steinsalzkristalle untersucht. Zur Erforschung des Spektralbestandes wurde ein von der Verfasserin konstruierter Spektral-Photonenzähler für Licht geringer Intensitäten verwendet. Die untersuchten Erscheinungen wurden auf Grund des von mehreren Verfassern[1]) ausgearbeiteten Schemas der Elektronenniveaus in den Kristallen erklärt.

§ 1. Einleitung. Bekanntlich sind Kristalle von NaCl, welche keine Beimischungen enthalten, für sichtbares Licht durchsichtig. Die sie kennzeichnende Absorptionsbande beginnt ungefähr bei 175 mμ, und das Maximum der Absorption liegt bei Wellenlängen unter 160 mμ[2]). Die genaue Lage des Maximums ist allem Anschein nach bis jetzt noch unbekannt. Infolge dieser primären Absorption, wie auch unter Einwirkung von Röntgenstrahlen, Kathodenstrahlen oder γ-Strahlen färbt sich der Kristall gelb. Gleichzeitig mit dieser Färbung entsteht im Absorptionsspektrum des Kristalls eine neue zusätzliche Absorptionsbande mit einem Maximum ungefähr bei 465 mμ. Eine gleiche Absorptionsbande entsteht bei in Na-Dämpfen gefärbten Kristallen[3]) im Falle einer atomaren Färbung. Dieser Umstand weist darauf hin, daß das Ergebnis aller Färbungsverfahren gleich und auf die Entstehung neutraler Na-Atome im Ionengitter des NaCl zurückzuführen ist.

Die gefärbten Kristalle zeigen lichtelektrische Leitfähigkeit, wobei die Verteilungskurve der Stromstärke in Abhängigkeit von der Wellenlänge annähernd den Verlauf der Absorptionskurve, welche infolge der Färbung entsteht, wiederholt[4]).

Das Fehlen der Leitfähigkeit in den Kristallen des NaCl-Typs führt zu der Schlußfolgerung, daß in ihnen schwach gebundene Elektronen fehlen. Die Zonen der erlaubten Energiewerte müssen bei gewöhnlicher

---

[1]) Siehe z. B. die nachstehende Mitteilung von P. Tartakowsky. Diese Abhandlung ist im Zusammenhang mit einer ganzen Reihe von Arbeiten über lichtelektrische Leitfähigkeit im Laboratorium der Elektronenerscheinungen des Sibir. Phys.-Techn. Institutes gegeben. — [2]) R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **64**, 606, 1930. — [3]) W. Flechsig, ebenda **36**, 605, 1926. — [4]) Z. Gyulai, ebenda **31**, 296, 1925; A. Arsenjewa, ebenda **37**, 701, 1926.

Temperatur vollkommen frei sein[1]), die Breite der verbotenen Zonen muß so groß sein, daß weder elektrische Felder (einschließlich der Durchschlagsfelder), noch weniger eine Wärmebewegung in der Lage sei, Elektronen von den eingenommenen Energieniveaus in die nächstliegende freie Zone der erlaubten Werte zu schleudern. Die Anwesenheit der ersten Absorptionsbande mit einem Maximum bei ungefähr 150 mμ im NaCl zeigt, daß man ungefähr 8 Volt verwenden muß, um Elektronen von den eingenommenen Niveaus in die erste freie Zone II (Fig. 1)[2]) der erlaubten Energiewerte zu schleudern. Dabei befreit sich anscheinend das Elektron von dem Halogenion[3]) und im Gitter entstehen neutrale Cl-Atome.

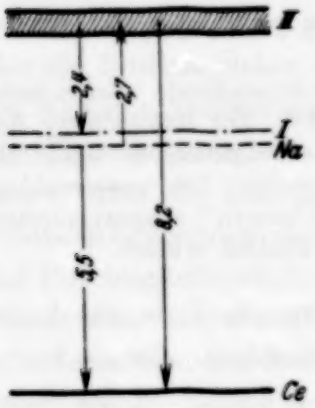


Fig. 1.

Damit infolge der Absorption eine Färbung eintrete, ist notwendig, daß wenigstens ein Teil der Elektronen, welche aus der Zone II auf ihre Plätze zurückkommen, auf dem Niveau Na (Fig. 1, Niveau Na) sitzen bleiben. Im Gitter entstehen dabei neutrale Na-Atome. Auf diese Weise wird das Beleuchten der NaCl-Kristalle durch Licht von einer Wellenlänge von etwa 150 mμ von einer doppelten Fluoreszenz begleitet, entsprechend den möglichen Übergängen der Elektronen aus Zone II: erstens zurück auf das Cl^--Niveau, zweitens auf das Na-Niveau. Die Fluoreszenz der zweiten Art muß anscheinend jede Färbung (die Färbung in Dämpfen ausgeschlossen) der Kristalle begleiten. Tatsächlich beobachteten Sinelnikow, A. Walther, Kurtschatow und Litwinenko[4]) ein intensives blaues Leuchten bei der Färbung von NaCl in Röntgenstrahlen bei niedrigen Temperaturen. Die zusätzliche Absorption und lichtelektrische Leitfähigkeit mit einem Maximum bei $\lambda = 455$ mμ, welche infolge der Färbung entstehen, können als neue Übergänge der Elektronen unter Wirkung des Lichtes in die Zone II, jetzt aber schon vom Na-Niveau, erklärt werden.

---

[1]) K. Butkow, Journ. phys. Chem. **3**, 310, 1932 (russisch); H. Fröhlich, ZS. f. Phys. **80**, 819, 1933; P. Tartakowsky siehe Fußnote 1 auf S. 489. — [2]) Das Schema der Elektronenniveaus in den NaCl-Kristallen; alle Bezeichnungen sind der Arbeit von Tartakowsky (siehe Fußnote 1 auf S. 489) entnommen; dabei ist das Cl-Niveau des Ions, welches sich in den Absorptionsspektren nicht zeigt, in dem Schema (Fig. 1) nicht dargestellt. Mit dem Zeichen I ist das untere Cl-Niveau, welches dem hervortretenden Absorptionsmaximum bei $\lambda \backsim 160$ mμ entspricht, bezeichnet. — [3]) K. Butkow, l. c. — [4]) C. Sinelnikow, A. Walther, I. Kurtschatow, S. Litwinenko, Phys. ZS. d. Sowjetunion **3**, 262, 1933.

Da die Leitfähigkeit nach Beendigung der Beleuchtung verschwindet und folglich sich die Elektronen in der Zone II nicht festsetzen, müssen diese Übergänge ebenfalls von einer Fluoreszenz zweier Arten entsprechend den möglichen Übergängen der Elektronen aus der Zone II: erstens auf die Cl^--Niveaus und zweitens zurück auf die Na-Niveaus begleitet werden.

Die Existenz der Fluoreszenz der ersten Art mit einem Maximum im ultravioletten Teile des Spektrums widerspricht augenscheinlich dem Gesetz von Stokes. Nichtsdestoweniger muß sie existieren, da die Färbungsvorgänge reversible Vorgänge sind und die Kristalle, wie bekannt, beim Beleuchten entfärbt werden.

§ 2. Spektroskopischer Photonenzähler. Zur Beobachtung der ultravioletten Fluoreszenz des gefärbten NaCl, welche unter der Wirkung des sichtbaren Lichtes entsteht, kann ein Quantenzähler verwendet werden, wenn das Material der lichtempfindlichen Schicht so ausgewählt ist, daß der Zähler nur auf eine Wellenlänge, welche kleiner als irgendeine vorgemerkte Wellenlänge ist (in diesem Falle $<.400\,\mathrm{m}\mu$), reagiert.

Die untere Empfindlichkeitsgrenze des Zählers mit einer Cadmiumschicht wurde von Rajewsky[1]) auf $2{,}2 \cdot 10^{-19}\,\mathrm{cal/sec \cdot cm^2}$ bestimmt. Auf diese Weise ist der Zähler ungefähr 10^4mal empfindlicher als das Auge (die Höchstempfindlichkeit des Auges ist bei $\lambda = 560\,\mathrm{m}\mu$ etwa $2 \cdot 10^{-15}\,\mathrm{cal/sec \cdot cm^2}$). Wenn man die Empfindlichkeit des Zählers gleich $\sim 10^{-18}\,\mathrm{cal/sec \cdot cm^2}$ annimmt, so zeigen die Vorberechnungen, daß man bei intensiver Beleuchtung stark gefärbter NaCl-Kristalle[2]) von 6 bis 60 Zählerausschläge in der Minute erwarten kann, welche von der ultravioletten Strahlung des unmittelbar unter dem Zählerfenster befindlichen Kristalls hervorgerufen werden. Auf diese Weise liegt der zu erwartende Effekt ziemlich weit von der Empfindlichkeitsgrenze des Zählers entfernt.

Zur Untersuchung des Spektralbestandes der auf den Zähler einfallenden Strahlung kann die Bestimmung der Größe der einfallenden Quanten nach den Geschwindigkeiten der von ihnen herausgerissenen Photoelektronen entsprechend der Einsteinschen Gleichung: $h\nu = p + m v_{max}^2/2$ versucht werden. Berechnet man jene Felder, in welche das Elektron in dem Quantenzähler sogleich nach dem Heraustritt aus dem Metall einfällt, so stellt sich tatsächlich heraus, daß es auf der freien Weglänge, welche nach der Formel der kinetischen Theorie berechnet ist, in keinem Falle die für die Ionisierung genügende Energie erhalten kann.

---

[1]) B. Rajewsky, ZS. f. Phys. **63**, 576, 1930; Phys. ZS. **32**, 121, 1931. — [2]) Ein gefärbtes Zentrum auf $6 \cdot 10^6$ Moleküle, siehe A. Smakula, ZS. f. Phys. **63**, 762, 1930.

Ebenso ist bekannt, daß der Quantenzähler bei einem Luftdruck von ~ 3 mm Quecksilber bei einer Spannung von ungefähr 600 Volt auf dem Zylinder arbeitet. Die Elektronen gelangen auf diese Weise während der ersten Zehntel ihres Weges in ein Feld von 160 Volt/cm oder 1,6 Volt/0,1 mm. Nichtsdestoweniger reagiert der Zähler auf einfallende Quanten. Anscheinend durchlaufen die Elektronen sogar in der Luft, wo man die Zusammenstöße der Elektronen mit den Sauerstoffmolekülen nicht als elastisch bezeichnen kann[1]), einen verhältnismäßig großen Weg (einige Millimeter), weil sie bei diesen Drucken nicht wesentlich ihre Geschwindigkeiten verlieren. Das ist um so mehr am Platze in Wasserstoff, Stickstoff und in Edelgasen, wo die freien Weglängen der Elektronen kleiner Geschwindigkeiten überhaupt anomal groß im Vergleich zu den nach der kinetischen Theorie berechneten sind[2]).

Aus diesem Grunde kann für die Spektralanalyse der auf den Zähler einfallenden Strahlung die Anwendung der Gegenfeldmethode versucht werden. Wir bringen vor die empfindliche Schicht des Zylinders (Austrittsarbeit der Elektronen P_a) und möglichst nahe zu ihr in Abständen, welche mit der freien Weglänge der Elektronen verglichen werden können, ein Metallnetz mit einem möglichst großen Werte der Austrittsarbeit P_B an. Ist P_B verhältnismäßig groß im Vergleich zu P_a, so wird im allgemeinen der Photoeffekt der Zylinderoberfläche bestimmt. Zuerst legen wir an das Netz und den Zylinder ein gemeinsames negatives Potential V an, welches im Arbeitsgebiet des Zählers liegt. Die von den Quanten $h\nu_1$ ($h\nu_1 > P_a$) herausgerissenen Elektronen, welche bestimmte Anfangsgeschwindigkeiten ($mv_{max}^2/2 = h\nu_1 - P_a$) haben, gehen durch das Netz und bilden Stromimpulse im Zähler. Man kann erwarten, daß infolge des „Durchhängens" vom Felde, welches zwischen Faden und Netz angelegt ist, durch die Maschen des Netzes nur eine geringe Anzahl von Elektronen vom Netze absorbiert wird.

Es sei jetzt das Potential des Netzes V um V_1 Volt niedriger als das Potential des Zylinders. Wenn $eV_1 = mv_{max}^2/2$, so tritt bei der weiteren Vergrößerung des Gegenfeldes kein einziges von den Quanten $h\nu_1$ herausgerissenes Elektron in den Raum zwischen Netz und Faden ein. Der Zähler hört auf, die Quanten $h\nu_1$ zu zählen; er kann jetzt nur die Quanten $h\nu_2$, $h\nu_3$ usw., welche größer als $h\nu_1$ sind, zählen. Das Abzählen der Quanten $h\nu_2$ hört entsprechend bei einem Gegenfelde $> V_2$ usw. auf. Und wenn die Zahl der gezählten Quanten infolge der Veränderung des Gegenfeldes

[1]) J. Franck u. G. Hertz, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 613, 1913. — [2]) Siehe z. B. Handb. d. Physik XXIII, S. 651—662.

bei Annäherung an die kritischen Werte V_1, V_2 usw. genügend scharf fällt, so kann die Methode eine ausreichende Genauigkeit geben.

Die Ausbeute solch einer Anlage wird etwas geringer als die einer gewöhnlichen sein, erstens infolge der Verkleinerung der beleuchteten Fläche (Schatten vom Netze), zweitens infolge der Absorption von Photoelektronen durch das Netz. Man kann behaupten, daß der zweite Effekt viel kleiner als der erste ist und im Vergleich mit ihm überhaupt vernachlässigt werden kann. Auf die Empfindlichkeit des Zählers kann augenscheinlich nur dieser zweite Effekt wirken.

Die experimentelle Prüfung der Methode wurde auf folgende Weise durchgeführt:

Innen in einem Aluminiumzylinder mit einem Durchmesser von 15 mm und einer Länge von 30 mm wurde ein dünnes Platinnetz eingelegt. An die Ränder des Netzes wurden mit Zaponlack 0,1 mm dicke und 2 mm breite Celluloidbänder angeklebt, welche das Netz vor unmittelbarer Berührung mit dem Zylinder schützten. Der Abstand zwischen Netz und Zylinder wurde auf diese Weise durch die Dicke dieser Celluloidzwischenlage

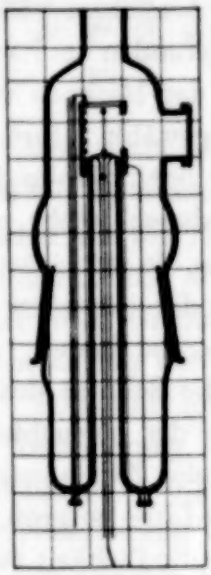


Fig. 2.

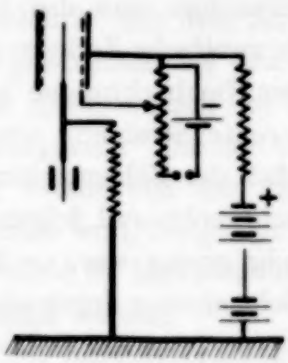


Fig. 3.

bestimmt. Der Schlitz im Netze lag gerade gegenüber dem Schlitze (0,1 mm auf 15 mm) im Zylinder. Der Zylinder wurde dann zusammen mit dem Netze auf einen Metallring aufgesetzt, welcher dicht auf den in einen Glasschliff eingeschmolzenen Glasstutzen (Fig. 2) aufgeschoben wurde. Ganz am Ende des Stutzens war im Mittelpunkte ein Platindraht eingelötet, auf welchem ein Platinfaden mit einem Durchmesser von 0,1 mm aufmontiert wurde. Dieser Faden endete etwas über dem Schlitze im Zylinder mit einer kleinen Platinkugel (in der Spitzflamme eines Lötrohres hergestellt).

Unten wurde der Faden durch einen Platindraht mit einem Saitenelektrometer gewöhnlicher Art mit einem parallel geschalteten Widerstande ($\backsim 10^8$ Ohm) verbunden. Zwei andere Platindrähte dienten zum Anlegen der Spannung an den Zylinder und das Netz.

Der ganze Apparat wurde so montiert, daß der Schlitz des Zylinders sich gerade vor einem mit Picein angekitteten Quarzfenster befand. Das Zählergefäß wurde mit einem Vorvakuumballon mit Mc Leod-Manometer verbunden.

Die ganze Anordnung (mit Hahn und Schliff) hielt ein Vakuum von $\backsim$ 0,1 mm im Verlaufe von über zehn Tagen ohne jegliche Veränderung.

Nach sorgfältigem Auspumpen mittels einer Diffusionspumpe wurde die Apparatur mit Wasserstoff gefüllt. Der Wasserstoff wurde sorgfältig gereinigt und getrocknet.

Das Schaltungsschema ist in Fig. 3 gegeben. Die Spannung an dem Zähler wurde von einer Akkumulatorenbatterie durch einen Widerstand von 10^5 Ohm angelegt. Die rote Grenze des Photoeffektes von Al wurde nach Voruntersuchungen ungefähr bei 334 mμ gefunden und von Pt ungefähr bei 300 mμ. Daher wurden zur Prüfung der Methode zwei Linien des Quecksilberbogens $\lambda = 313$ und 297 mμ ausgewählt. Ihre Intensität wurde nach Möglichkeit durch Verkleinerung der Schlitzbreite des Quarzmonochromators und des Quarzspektrometers abgeschwächt, mit deren Hilfe die zweifache Zerlegung vorgenommen wurde, da sich schon während der ersten Beobachtungen herausstellte, daß bei der einfachen Zerlegung die zerstreute Strahlung einen intensiven Hintergrund bildet. Abgesehen davon, daß der Zählerschlitz waagerecht stand, die Schlitze der Spektralgeräte senkrecht und folgendermaßen die Fläche der beleuchteten Oberfläche sehr gering war, $\backsim$ 2 mm², war die Zahl der Zählerausschläge bei seiner Beleuchtung durch eine monochromatische Linie so groß, daß man genötigt war, in einem Gebiet nicht zu großer Empfindlichkeit zu arbeiten. Dabei überstieg im Wasserstoff bei einem Drucke von 3 mm und einem Arbeitspotential von 440 Volt die Anzahl der spontanen Ausschläge gewöhnlich nicht 12 in 1 Minute.

Vor allem wurde festgestellt, daß die Anzahl der spontanen Ausschläge im Zähler nicht von der Größe des zwischen dem Netze und Zylinder angelegten Gegenfeldes abhängt. Verkleinert sich die Anzahl der „dunklen" Ausschläge mit der Vergrößerung des Gegenfeldes, so kann man mit Sicherheit sagen, daß in den Zähler zerstreutes ultraviolettes Licht gelangt.

Die Kurve der Fig. 4 zeigt den Verlauf der Differenz der Zahl der Ausschläge im Zähler ohne Gegenfeld und der Zahl der Ausschläge in der

Minute bei verschiedenen Gegenfeldern bei einer Beleuchtung durch Licht der Wellenlänge $\lambda = 313$ mμ. Jede dieser Zahlen ist das Mittel aus fünf bis sieben Beobachtungen. Bis zu $V' = 0{,}2$ Volt sind N und N' ungefähr gleich und folglich ist die Differenz $N—N'$ nahezu Null. Bei $V' = 0{,}3$ Volt sinkt N' stark (von 35—37 bis 11—15 in der Minute) und die Differenz steigt von Null im Mittel bis 22. Bei den weiteren Veränderungen von V' bleibt sie innerhalb der Fehlergrenzen konstant.

Die Kurve Fig. 5 gibt die Veränderung von N' mit der Veränderung des Gegenfeldes bei einer Beleuchtung durch $\lambda = 297$ mμ. N' verkleinert

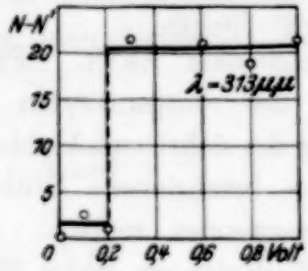


Fig. 4.

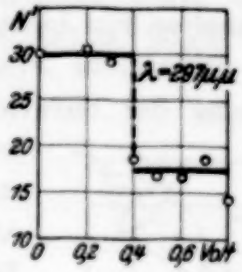


Fig. 5.

sich bei $V' = 0{,}4$ stark und bleibt im weiteren ungefähr konstant und gleich der Anzahl der spontanen Ausschläge.

In beiden Kurven fallen die Ausschlagszahlen N' mit dem Anwachsen des Gegenfeldes nicht allmählich ab, wie das gewöhnlich bei den Bestimmungen der roten Grenze des lichtelektrischen Effektes nach der Methode des Gegenpotentials der Fall ist, sondern sprungartig. Darum kann das „kritische" Potential mit einer Genauigkeit, welche von der minimalen meßbaren Veränderung des Gegenfeldes bestimmt wird, festgelegt werden. Diese Genauigkeit — 0,1 Volt — kann anscheinend im Mindestfalle bis auf 0,05 ohne Veränderung der Sprungschärfe erhöht werden.

Wird angenommen, daß bei $\lambda = 313$ mμ alle Photoelektronen von der Potentialdifferenz von 0,2 und bei $\lambda = 297$ mμ von einer Potentialdifferenz von 0,4 Volt aufgehalten werden, so finden wir für P_{Al}

$$\lambda = 313 \text{ m}\mu \quad P_{Al} = 3{,}93 - 0{,}2 = 3{,}73 \text{ Volt},$$
$$\lambda = 297 \text{ m}\mu \quad P_{Al} = 4{,}14 - 0{,}4 = 3{,}74 \text{ Volt}.$$

Diese Größen lagen der im voraus gefundenen roten Grenze ($\lambda_{Gr.} = 334$ mμ, $h\nu_{Gr.} = 3{,}68$ Volt) nahe.

Fig. 6 zeigt das Ergebnis der Spektraluntersuchung eines Teiles des Quecksilberspektrums zwischen $\lambda = 313$ und 265 mμ nach der vorgeschlagenen Methode. Jede der Linien (einer Intensität von 10 bis 5 in

willkürlichen Einheiten) wurde durch eine starke Veränderung der Zahl der Ausschläge im Zähler beim Anlegen des entsprechenden Gegenpotentials angegeben. Die Zwischenräume (in Volt), in denen die Stufen der Kurve aufeinander folgen, entsprechen, wie leicht aus der Zeichnung zu ersehen ist, den Spektralangaben. Neben der Linie 275 mμ konnte man auch das Erscheinen der Linie 289 mμ erwarten. Die sehr wahrscheinliche Verminderung der Ausschlagszahlen N' bei $V' = 0{,}6$ Volt kann als Spur dieser Linie betrachtet werden; die Verminderung liegt aber schon auf der Grenze der möglichen Versuchsfehler.

In dieser Weise kann der Photonenzähler mit Netz als Spektralapparat für die Analyse von Licht geringer Intensitäten dienen.

§ 3. Ultraviolette Fluoreszenz von röntgenisiertem NaCl. Für die Beobachtung der ultravioletten Fluoreszenz des röntgenisierten NaCl, welche unter Wirkung des sichtbaren Lichtes entsteht, kann der oben beschriebene Zähler mit Aluminiumzylinder verwendet werden. Dieser Zähler reagiert auf Wellenlängen unter 330 mμ, was den Forderungen des Versuchs entspricht. Jene Beobachtungen, welche ohne Messung der Wellenlänge der Fluoreszenz stattfinden, können ohne Netz durchgeführt werden.

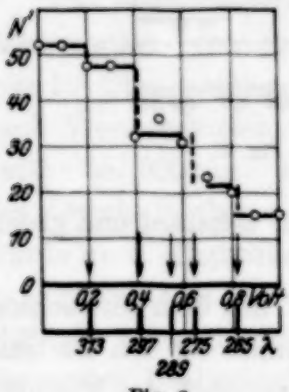


Fig. 6.

Man könnte die Anwesenheit der ultravioletten Fluoreszenz des röntgenisierten NaCl mittels des Zählers durch Zählen der Zahl der Ausschläge, welche von irgendeiner starken Lichtquelle zuerst unmittelbar, dann durch den Kristall nach dem Schema in Fig. 7 beleuchtet werden, feststellen. Hier ist S eine Punktlampe, deren Strahlung mit einer Linse auf dem Quarzfenster A gesammelt wird; C ist die Lage des Kristalls.

Beobachtungen dieser Art sind jedoch nicht möglich, da die Strahlung der Lampe, welche freilich durch ein Glas auf der ultravioletten Seite des Spektrums begrenzt ist, eine zu große Anzahl von Quanten mit einer Energie $> 3{,}74$ Volt enthält und die Zahl der Zählerausschläge bei Fehlen des Kristalls zu groß für das Abzählen ist. Vermindert man die Intensität des einfallenden Lichtes, indem man z. B. eine Blende zwischen Linse und Lampe aufstellt, so macht sich die Absorption des Kristalls bemerkbar. Tatsächlich summiert sich die Anzahl der Ausschläge im Zähler bei Anwesenheit des Kristalls in der Lage C aus der von der ultravioletten Strahlung hervorgerufenen Zahl der Ausschläge n_1 und aus der von der Fluoreszenz des Kristalls hervorgerufenen Ausschlagszahl n_2: $n' = n_1 + n_2$.

Bei Fehlen des Kristalls ist

$$n'' = n_0,$$

wobei n_1 und n_0 durch die gewöhnliche Absorptionsformel

$$n_1 = n_0 \cdot e^{-\alpha d}$$

verbunden sind. α ist der mittlere Absorptionskoeffizient im gegebenen Gebiete der Wellenlängen und d die Dicke des Kristalls. Bei kleinem n_2 (die Blende vermindert die Beleuchtungsintensität) kann $n' > n''$ sein und der erwartete Effekt bleibt aus.

Den Absorptionseffekt kann man auf zweierlei Weise beseitigen: erstens, man vergleicht die Ausschlagszahl im Zähler, indem man den

Fig. 7.

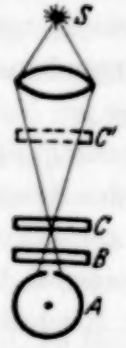


Fig. 8.

Fig. 9.

Kristall zuerst in die Lage C, dann in die Lage C' bringt (Fig. 8) (es ist notwendig, daß der Lichtfleck dabei nicht über die Grenzen des Kristalls hinaustritt). Dann muß bei gleicher Ausschlagszahl n_1 des Zählers infolge der durch den Kristall durchgelassenen ultravioletten Strahlung der Lampe die Gesamtzahl der Ausschläge n' mit dem Kristall in Lage C größer sein als die Gesamtzahl der Ausschläge n'' mit dem Kristall in der Lage C' infolge Veränderung des Öffnungswinkels, wenn der Kristall tatsächlich eine Quelle der ultravioletten Strahlung ist.

Tabelle 1.

Ohne Kristall	Kristall in Lage	
	C	C'
49	30	21
—	34	18
—	33	19
Im Mittel	32,3	19,3

$D = 13$

Tabelle 2.

Ohne Kristall	Kristall
15	25
21	32
24	32
21	30
16	34
Im Mittel 19,4	30,6

$D = 10{,}8$

Die Tabelle 1 gibt die Resultate eines der Versuche. $D = n' - n''$ ist $\sim 90\%$ des Betrages von n' und $\backsim 70\%$ von n''. Das zweite Verfahren zur Beseitigung des Absorptionseffektes ist an dem Schema in Fig. 9 ersichtlich. Die Lichtquelle S befindet sich seitlich, so daß in den Zähler nur eine zerstreute Strahlung eindringt. Zuerst wird die Ausschlagszahl im Zähler ohne Kristall, dann mit Kristall in der Lage C, festgestellt. Die Resultate eines der Versuche nach diesem Schema sind in der Tabelle 2 wiedergegeben. Hier erreicht die Vergrößerung der Ausschlagszahl im Zähler mit Kristall $\sim 50\%$ der Ausschlagszahl ohne Kristall und $\sim 30\%$ der Ausschlagszahl mit Kristall.

Gleichzeitig mit der Beseitigung des Absorptionseffektes beseitigen diese Versuche noch eine mögliche, wenn auch wenig wahrscheinliche, Fehlerquelle, welche auf die starke Vergrößerung der Ausschläge zurückzuführen ist: die Anwesenheit irgendeiner anderen Zerstreuung der einfallenden ultravioletten Strahlung im NaCl-Kristall im Vergleich mit der Zerstreuung des Quarzfensters. Auch in dieser Richtung wurden zusätzliche Versuche durchgeführt, in denen der Kristall durch die mit Hilfe des Monochromators ausgesonderte Linie $\lambda = 313$ mμ nach dem Schema der Fig. 9 beleuchtet wurde. Es wurde keinerlei Vergrößerung der Ausschlagszahl des Zählers bei Anwesenheit des Kristalls festgestellt.

In dieser Weise zeigen die röntgenisierten NaCl-Kristalle unter der Wirkung des sichtbaren Lichtes tatsächlich eine ultraviolette Fluoreszenz.

§ 4. Die Abhängigkeit der Intensität der ultravioletten Fluoreszenz von der spektralen Verteilung des Erregerlichtes. Die Verteilung der Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Wellenlänge des erregenden Lichtes muß entsprechend den über ihre Art gemachten Voraussetzungen im wesentlichen die Kurve der Absorption mit einem Maximum im Gebiete von 465 mμ wiederholen.

Die Untersuchungen wurden nach dem Schema der Fig. 7 durchgeführt. Auf den Zähler wurde mit Hilfe eines Monochromators (gewöhnliche Zerlegung) das Licht mit vorausbestimmter Wellenlänge λ gesammelt. Für jedes λ wurde die Ausschlagszahl des Zählers anfangs mit dem Kristall in der Lage C, dann ohne Kristall beobachtet. Der absolute Betrag der Zahlendifferenz der Ausschläge mit und ohne Kristall spielt hier keine Rolle. Die durch den Monochromator oder unmittelbar auf den Zähler fallende zerstreute ultraviolette Strahlung kann sich augenscheinlich nur in der absoluten Größe dieser Differenz, in keinem Falle in ihrem Verlaufe mit der Wellenlänge des einfallenden Lichtes äußern. Gewöhnlich war diese Differenz infolge der Absorption des zerstreuten ultravioletten Lichtes

durch den Kristall (siehe oben) negativ, und nur bei Wellenlängen des einfallenden Lichtes ungefähr bei 470 mμ wurde sie positiv. Zwecks Vergrößerung der Intensität wurden beide Schlitze des Monochromators auseinandergeschoben (~ 3 mm); doch war infolgedessen die Monochromatisierung sehr unvollständig.

Fig. 10 zeigt eine der erhaltenen Kurven der Intensitätsverteilung der ultravioletten Fluoreszenz von NaCl in Abhängigkeit von der Wellenlänge des erregenden Lichtes. Jeder Punkt der Kurve stellt das Resultat des Abzählens des Zählers im Laufe von 20 Minuten (10 Minuten mit Kristall und 10 Minuten ohne Kristall) dar. Alle Kurven, welche mit Kristallen verschiedener Dicke aufgenommen wurden, wiederholen im allgemeinen den Verlauf der Kurve in Fig. 10. Infolge der Unvollkommenheit der Monochromatisierung stimmt die der beiden Maxima in verschiedenen Versuchen ebenso wie bei zwei wiederholten Messungen mit ein und demselben Kristall nicht überein, währenddessen der Abstand zwischen ihnen ungefähr konstant bleibt (∽ 15 mμ). Die äußersten Lagen des Hauptmaximums in den verschiedenen Messungen sind 460 und 475 mμ. Bei geringer Dicke der Kristalle (∽ 0,3 mm) wächst die Intensität des Nebenmaximums, bei größerer Dicke (∽ 3 mm) fällt sie.

Der Gang der Kurve der Fig. 10 fällt mit dem Gang der Absorptions- und lichtelektrische Leitungskurven des NaCl in Abhängigkeit von der Wellenlänge zusammen. Das Nebenmaximum auf den Kurven wurde schon früher von Kalabuchow und Fischelew[1]) bei der Erforschung des Depolarisationsstromes in röntgenisiertem NaCl beobachtet und von neuem von Fischelew[2]) bei der Erforschung des Eintritts der Elektronen in gefärbtes NaCl in Abhängigkeit von der Wellenlänge des auf den Kristall einfallenden Lichtes entdeckt. Kurven mit zwei Absorptionsmaxima wurden ebenfalls von Reverdatto[3]) bei dem Studium der Absorption von NaCl während des Elektronenbombardements des Kristalls beobachtet.

Die Absorption kann anscheinend entsprechend diesem Nebenmaximum den Elektronen, welche auf den Niveaus I' (Schema Fig. 1) z. B. in den Lockerstellen oder in „Tammniveaus“[4]) steckenbleiben, zugeschrieben werden. Da die relative Anzahl der Oberflächenstellen und möglicherweise die Zahl der Defektstellen (infolge der Deformationen beim Abspalten)

---

[1]) N. Kalabuchow u. B. Fischelew, ZS. f. Phys. **75**, 282, 1932. — [2]) B. Fischelew, Phys. ZS. d. Sowjetunion **5**, 435, 1934. — [3]) L. Reverdatto, ZS. f. Phys. **90**, 512, 1934. — [4]) I. Tamm, Phys. ZS. d. Sowjetunion **1**, 733, 1932.

größer für dünne Kristalle als für dicke ist, tritt das Nebenmaximum besonders klar gerade im Falle dünner Kristalle auf.

§ 5. Untersuchung des Spektralbestandes der ultravioletten Fluoreszenz. Die Untersuchung des Spektralbestandes der ultravioletten Fluoreszenz der röntgenisierten NaCl-Kristalle wurde mit Hilfe des im § 2 beschriebenen spektroskopischen Photonenzählers durchgeführt. Für diese Versuche muß in den Zählerzylinder ein Platinnetz eingelegt werden. Der Abstand zwischen Zylinder und Netz ist wie früher 0,1 mm. Die Beobachtung wurde nach dem Schema der Fig. 3 durchgeführt. Als Lichtquelle diente ebenfalls wieder eine Punktlampe. Die Beleuchtungsintensität wurde

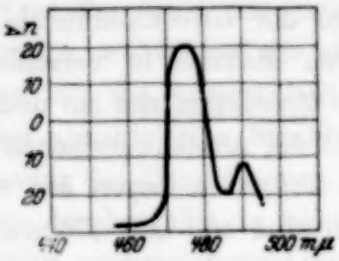


Fig. 10.

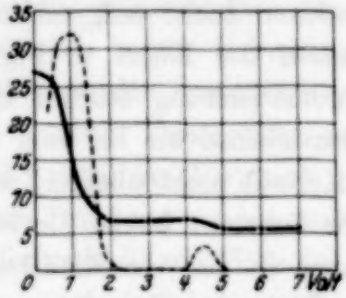


Fig. 11.

so gewählt, daß die Differenz der Ausschlagszahl mit dem Kristall in den Lagen C und C' genügend groß war. Dann wurde die Veränderung der Ausschlagszahl im Zähler mit der Veränderung des Gegenfeldes, welches für den Kristall in der Lage C zwischen Zylinder und Netz angelegt wurde, gemessen. Zur Prüfung wurde bei jedem Gegenfeld ebenfalls die Ausschlagszahl mit dem Kristall in der Lage C' registriert.

Die ausgezogene Kurve der Fig. 11 gibt den Verlauf der Ausschlagszahl im Zähler für Kristalle in der Lage C in Abhängigkeit vom Gegenfelde wieder. Jeder Punkt der Kurve ist das Ergebnis des Zählens im Laufe von 10 Minuten. Die gestrichelten Kurven, welche durch Differenzieren der ausgezogenen Kurve erhalten sind, zeigen die Verteilung der Photoelektronen im Zähler nach Geschwindigkeiten. Die erste der beiden Elektronengruppen entspricht den Geschwindigkeiten der Höchstzahl der Elektronen dieser Gruppe gleich 1 Volt und folglich den Quanten $h\nu_1 = 3{,}74 + 1 = 4{,}74$ Volt, d. h. Anwesenheit der Fluoreszenzbande mit Schwerpunkt bei $\lambda = 250\,\mathrm{m}\mu$. Die zweite entspricht den Geschwindigkeiten $\sim 4{,}5$ Volt, d. h. den Quanten $h\nu_2 = 3{,}74 + 4{,}5 = 8{,}29$ Volt, und folglich der Anwesenheit der Fluoreszenzbande bei $\lambda = 150\,\mathrm{m}\mu$.

Die Kurven der Fig. 11 werden von Versuch zu Versuch gut reproduziert. Auf den Kurven der Ausschlagszahl (das Gegenfeld für den Kristall

in Lage C') tritt nur die erste Elektronengruppe auf, da die Verminderung des Öffnungswinkels und hauptsächlich die schon merkbare Absorption durch die Luft die Zahl der großen Quanten, welche bis zum Zähler gelangen, beträchtlich verringern muß.

Die zweite im weiten ultravioletten Gebiete liegende Fluoreszenzbande entspricht vollkommen nach der Wellenlänge den Übergängen der Elektronen aus der Zone II zurück auf ihre Plätze auf dem Niveau I bei den Cl^--Ionen.

§ 6. Entstehung der ersten Bande der ultravioletten Fluoreszenz. Bekanntlich werden die gefärbten NaCl-Kristalle nicht nur unter der Wirkung des sichtbaren Lichtes, sondern auch bei Erwärmung und sogar beim langen Lagern im Dunkeln entfärbt. In dieser Weise können die Elektronenübergänge von den Na-Niveaus zurück auf ihre ursprünglichen Plätze auf den Cl-Niveaus I spontan stattfinden (Phosphoreszenz). Die Wahrscheinlichkeit dieser Übergänge wächst mit der Temperatur, worin anscheinend die Rolle der Erwärmung im Verlaufe der Entfärbung besteht, da die Wärmeenergie sogar bei Schmelztemperaturen des NaCl nicht ausreicht, um ein Elektron vom Na-Niveau in die Zone II zu schleudern.

In dieser Weise müssen die gefärbten NaCl-Kristalle eine Phosphoreszenz, welche besonders stark beim Erwärmen auftritt, in den Frequenzgebieten zeigen, welche leicht nach dem Schema in Fig. 1 berechnet werden können. Tatsächlich ist die für die Elektronenübergänge von den Niveaus I in die Zone II nötige Energie ungefähr 8 Volt; die Energie des Übergangs von den Na-Niveaus in die Zone II ungefähr 2,7 Volt; folglich müssen bei Übergängen vom Na-Niveau auf das Niveau I Quanten $h\nu$ von $\sim 5{,}3$ Volt ausgestrahlt werden, d. h. der Schwerpunkt der Phosphoreszenzbande muß bei $\lambda \sim 235$ mμ liegen.

Fig. 12.

Bei eben diesen Wellenlängen liegt, innerhalb der Fehlergrenzen des Versuchs, der Schwerpunkt der ersten Fluoreszenzbande. Aus diesem Grunde scheint es natürlich zu sein, falls die ultraviolette Phosphoreszenz tatsächlich stattfindet, diese beiden Prozesse auf eine und dieselbe Ursache zurückzuführen.

Zur Beobachtung der ultravioletten Phosphoreszenz wurden stark gefärbte NaCl-Kristalle in einen kleinen elektrischen Ofen, welcher von der Seite des Zählers offen war, untergebracht. Fig. 12 gibt den Durchschnitt des Ofens mit dem in ihn eingesetzten Kristall C wieder. B ist das Quarzfenster, A ist der Zähler. Bei dem Anheizen des Ofens konnte die schnelle Vergrößerung der Ausschlagszahl des Zählers beobachtet werden. Die

Tabelle 3 zeigt das Resultat der Beobachtungen bei einer Temperatur des Kristalls von etwa 100°. Bei dieser Temperatur kann die Beobachtung eines Kristalls im Laufe von 20 bis 30 Minuten durchgeführt werden. Dabei fällt die Differenz der Ausschläge mit dem Kristall im Ofen und ohne Kristall, welche anfangs konstant ist, zum Ende ziemlich schnell ab und die herausgenommenen Kristalle sind vollständig entfärbt.

Tabelle 3. Ausschlagszahl.

Kristall im Ofen	Ohne Kristall
38	25
45	26
45	24
46	25
Im Mittel 44	25

$D = 19.$

Solche schnelle Entfärbung des Kristalls erschwert ungemein die spektroskopischen Beobachtungeh und führt einen nicht berechenbaren Fehler in die Kurve „Ausschlagszahl—Gegenfeld" ein, da die Methode der Arbeit mit dem Zähler selbst — eine statische Methode — nicht auf die Prozesse, welche genügend schnell in der Zeit verlaufen, anzuwenden ist. Es gelang nicht, eine volle Kurve von Ausschlagszahl—Gegenfeld mit einem Kristall aufzunehmen. Aber durch eine Reihe von Versuchen mit in jedem Falle neuen Kristallen wurde festgestellt, daß das Feld, welches alle Elektronen aufhält, ungefähr gleich 1,5 Volt ist; der schärfste Kurvenabfall fällt auf ungefähr 1 Volt. Diese Resultate stimmen im allgemeinen mit dem Verlauf der Kurve der Fig. 11 in den Grenzen der ersten 2 Volt überein.

In solcher Weise fallen die Phosphoreszenzbande und die erste Fluoreszenzbande des röntgenisierten NaCl zusammen, und augenscheinlich sind beide von einer gemeinsamen Ursache — den Elektronenübergängen vom Na-Niveau unmittelbar auf das Cl^--Niveau hervorgerufen. Die Beleuchtung und die Erwärmung vergrößern die Wahrscheinlichkeit dieser Übergänge, welche ebenfalls spontan sein können. Die Spektrallagen der Phosphoreszenzbande und entsprechend der Fluoreszenz stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den auf Grund des Schemas der Energieniveaus berechneten überein.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Methode der Verwendung des Quantenzählers als Spektralapparat ausgearbeitet.

2. Dabei wurde festgestellt, daß die Ausschlagszahl im Zähler bei der Annäherung des Gegenpotentials bei dem den Höchstgeschwindigkeiten der Photoelektronen in der Einsteinschen Gleichung $\left(eV' = \frac{mv^2}{2} = h\nu - P\right)$ entsprechenden Potential sprungartig fällt.

Die Anwesenheit eines solch starken Abfalls, dessen Ursache nicht klar ist, macht den Zähler mit Netz zu einem Spektralapparat für die Analyse des Lichts geringer Intensität.

3. Auf Grund des Schemas der Elektronenniveaus des röntgenisierten NaCl, welches nach den Absorptionsspektren und der Spektralverteilung der lichtelektrischen Leitfähigkeit aufgebaut wurde, ist auf die Möglichkeit der ultravioletten Fluoreszenz in gefärbten NaCl-Kristallen hingewiesen, welche auch tatsächlich beobachtet wurde.

4. Es wurde die Intensitätsverteilung dieser Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Wellenlänge des erregenden Lichts erforscht.

5. Mit Hilfe des spektroskopischen Photonenzählers wurde der Spektralbestand der Fluoreszenz bestimmt und die Anwesenheit zweier Bänder mit den Schwerpunkten bei $\lambda = 250$ und 150 mμ entdeckt.

6. Es wurde die ultraviolette Phosphoreszenz in eben diesen Kristallen mit dem Mittelpunkt bei $\lambda = 250$ mμ festgestellt. Es wurde die allgemeine Herkunft dieser Phosphoreszenzbande und der ersten Fluoreszenzbande ermittelt.

Zum Schluß halte ich es für meine angenehme Pflicht, Herrn Prof. P. S. Tartokowsky für sein beständiges Interesse an meiner Arbeit und wertvolle Anweisungen meinen aufrichtigen Dank zu sagen. Den Laboranten U. F. Ižikowa und A. I. Moskwitina danke ich für die Hilfe bei den Beobachtungen.

Tomsk, Sibirisches Physik.-Technisches Institut, Laboratorium für Elektronenforschung.

Lichtelektrische Leitung und Energieniveaus der Elektronen in Kristallen.

Von **P. Tartakowsky** in Tomsk.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 8. Juni 1934.)

Auf Grund experimenteller Tatsachen wird der Versuch gemacht, das Schema der Energieniveaus der Elektronen in Steinsalz aufzustellen.

§ 1. Einleitung. Daß die lichtelektrische Leitung nicht auf Grund der elementaren Vorstellungen, die bei den ersten Untersuchungen dieses Gebietes leitend waren (z. B. erste Untersuchungen von Gudden und Pohl), gedeutet werden kann, geht aus zahlreichen experimentellen Tatsachen hervor. Der beleuchtete lichtelektrische leitende Kristall ist nicht einfach einem Metallstück mit geringer Konzentration der Elektronen analog. Dies kann z. B. aus dem Vorhandensein des Sättigungsstromes[1]) und auch der Anwesenheit sekundärer Erscheinungen, wie Polarisation[2]) gefolgert werden. Die Erscheinung der Sättigung führt zum Schlusse, daß die Elektronen nicht aus dem Kristall in die Elektroden frei übergehen können, wie es bei Metallen der Fall ist. Besonders interessant von diesem Standpunkte aus ist die im hiesigen Laboratorium ausgeführte Arbeit von Kalabuchow (l. c.), der eine stufenartige Stromspannungskurve im Falle des röntgenisierten Steinsalzes beobachtet hat. Obwohl die endgültige Deutung dieser Kurve noch nicht gegeben ist, scheint sie nur auf Grund verhältnismäßig komplizierter Annahmen möglich. Dasselbe scheint auch bei den Polarisationserscheinungen, wie wir weiter sehen werden, zu gelten.

Eine naturgemäße Grundlage zur Deutung der seit langem bekannten und auch nur neuerdings entdeckten lichtelektrischen Erscheinungen ist durch die Theorie der Elektronenenergieniveaus in Kristallen von Bloch[3]) und durch ihre weitere Ausbildung für Halbleiter und Isolatoren von Wilson[4]) geschaffen worden. Diese Theorie, die für isolierende Kristalle zu bestimmten Zonen „erlaubter" Energiewerte, zwischen denen „ver-

[1]) Zusammenfassend bei B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen S. 142; B. Gudden u. R. Pohl, ZS. f. Phys. **37**, 881, 1926; W. Flechsig, ebenda **46**, 788, 1928; Phys. ZS. **32**, 843, 1931; N. Kalabuchow, ZS. f. Phys. **80**, 534, 1933. — [2]) Es seien hier nur einige Arbeiten zitiert: P. Lukirsky, Journ. d. Russ. Phys. Chem. Ges. **50**, 26, 1918; P. Tartakowsky, ZS. f. Phys. **66**, 830, 1930; N. Kalabuchow u. B. Fischelew, ebenda **75**, 282, 1932. — [3]) F. Bloch, ebenda **52**, 555, 1929. — [4]) A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. London (A) **133**, 458; **134**, 277, 1931; M. Bronstein, Phys. ZS. d. Sow.-Union **2**, 28, 1932.

botene" Zonen liegen, führt, gibt aber nur eine qualitative Deutung einer Reihe von Erscheinungen, da wegen mathematischer Schwierigkeiten die Rechnungen nur in sehr einfachen oder sehr schematisierten Fällen durchführbar sind. Besonders wenig ist gerade auf dem Gebiete lichtelektrischer Erscheinungen gearbeitet worden[1]). Nichtsdestoweniger leistet die Theorie bei der qualitativen Deutung vieler Erscheinungen gute Dienste. Experimentelle Tatsachen können, umgekehrt, zur Aufstellung des Niveauschemas der Kristalle dienen. Im folgenden ist der Versuch einer Analyse einiger Beobachtungen, die zum größten Teil in unserem Laboratorium ausgeführt worden sind, auf Grund der Theorie gemacht und das Energieniveauschema für Steinsalz quantitativ festgestellt. In einigen Zügen fällt unser Schema mit den von anderen Autoren erläuterten zusammen.

§ 2. Hetero- und homöopolare Kristalle. Sind die Elektronen im Kristallgitter an gleiche Atome oder Ionen gebunden, so zerfällt bekanntlich das einfache (entartete!) Energieniveau, das dem freien Atom oder Ion zuzuschreiben ist, infolge der störenden Wirkung des periodischen Potentials im Gitter in eine Reihe sehr nahe liegender diskreter Energieniveaus, die eine „Zone" bilden und deren Zahl durch die Größe des „Grundparallelepipeds" des Gitters bestimmt ist. Das muß offenbar für jedes „Ausgangsniveau" gelten. Beim absoluten Nullpunkt muß die untere Zone erlaubter Energiewerte nach Wilson völlig besetzt werden, und das ist die Ursache dafür, daß Kristalle, bei welchen diese untere Zone weit genug von der zweiten (höheren) Zone, die ganz leer ist, entfernt liegt, als ideale Isolatoren erscheinen. Diese Sachlage scheint uns für homöopolare Kristalle ganz naturgemäß zu sein, bei welchen alle Valenzelektronen dem Kristall als ganzem gehören. Bei heretopolaren Kristallen existiert zwar die untere Zone sozusagen „virtuell", doch scheint es uns möglich zu sein, sie als ganz leer anzusehen. Denn hier sind die überflüssigen Valenzelektronen des negativen Ions viel fester gebunden und können darum als auf einem fast diskreten Niveau sitzend betrachtet werden. In den meisten Fällen sind homöopolare Kristalle idiochromatisch (z. B. Diamant, Schwefel), die heteropolare aber allochromatisch (z. B. Steinsalz, überhaupt Alkalihalogenide). Wilson deutet den Unterschied zwischen den beiden Klassen lichtelektrisch leitender Kristalle in einer anderen Weise, indem er als Hauptunterschied die Lage des Energieniveaus des neutralen Atoms betrachtet. Liegt dies innerhalb der zweiten (Leitungs-)Zone, so haben wir

[1]) R. Fowler, Proc. Roy. Soc. London (A) **141**, 56, 1933; **140**, 505, 1933; H. Teichmann, ebenda **139**, 105, 1933 und andere. Besonders wichtig ist für das Folgende die Arbeit von A. Wilson, Nature **130**, 913, 1932.

es mit einem idiochromatischen Kristall zu tun, welcher ohne Voraktivation (etwa durch Röntgenstrahlen) lichtelektrisch leitet; fällt dagegen das Niveau des neutralen Atoms in die verbotene Zone, so haben wir einen allochromatischen Kristall: das Licht kann nur Elektronen von diesen Niveaus in die Leitungszone und nicht aus der tief unten liegenden ersten Zone schleudern. Diese Deutung gibt zwar eine gute Erklärung der Möglichkeit, daß heteropolare (oder auch homöopolare) Kristalle zu beiden Klassen lichtelektrischer Leiter gehören können, doch scheint es uns wichtig, einen etwas tieferen Unterschied zwischen hetero- und homöopolaren Kristallen zu finden. Allerdings weichen diese beiden Ansichten praktisch nur sehr wenig voneinander ab, da die erste Zone bei heteropolaren Kristallen, wenn sie auch gefüllt ist, sehr eng und weit von der Leitungszone entfernt sein muß. Im folgenden betrachten wir hauptsächlich heteropolare (allochromatische) Kristalle (NaCl).

§ 3. Das Niveauschema des Steinsalzes. Wie bekannt, kann man beim Steinsalz drei verschiedene Zustände unterscheiden[1]: im ersten (normalen) Zustande sind die Valenzelektronen an die Cl-Ionen fest gebunden (mit anderen Worten: füllen sie die untere Zone I des Kristalls); der zweite Zustand, der infolge einer „primären" Aktivation, etwa durch Röntgen-, γ- oder ultraviolette Strahlen (oder auch durch Eindringen fremder Elektronen) entsteht, ist durch eine Absorptionsbande bei $\lambda = 465$ mμ gekennzeichnet (F-Bande nach Hilsch und Pohl[2]); in diesem Zustande ist ein Teil der Elektronen zu Na^+-Ionen übergegangen und es bilden sich im Kristallgitter neutrale Na-Atome, die eine Art Beimischungen bedeuten und im Kristall in ungeordneter Weise zerstreut sind[3]) (etwa 1 auf 10^6 Ionen). Es bildet sich also ein diskretes Energieniveau in der verbotenen Zone, welches aber von dem Grundniveau des freien Na abweichen kann[4]). Im normalen Zustande ist eine ultraviolette Absorptionsbande bei etwa 7,7 Volt vorhanden, die offenbar einer der möglichen Entstehungsarten des zweiten Zustandes entspricht. Daß nicht nur diese einzige Möglichkeit vorhanden ist, geht aus der Tatsache hervor, daß Steinsalz auch durch γ- oder Röntgenstrahlen aktiviert werden kann, und dabei muß der Mechanismus der Aktivation ein völlig anderer sein, als bei der Aktivation durch ultraviolette Strahlen: es können z. B. Compton-Elektronen auf den Na-Niveaus gebunden werden. Man könnte denken, daß die ultraviolette Bande einem

---

[1]) Vgl. z. B. C. Sinelnikow, A. Walther, J. Kurtschatow u. S. Litwinenko, Phys. ZS. d. Sowjetunion **3**, 262, 1933. — [2]) R. Hilsch u. R. Pohl, Gött. Nachr. 1933, S. 322 (II, 46). — [3]) Vgl. A. H. Wilson, l. c. — [4]) Vgl. dazu R. Gurney, Proc. Roy. Soc. London (A) **141**, 209, 1933.

direkten Übergang vom Cl-Niveau (I. Zone) zum Na-Niveau entspricht[1]). Es scheinen uns aber einige Versuche, die im hiesigen Laboratorium von Kudrjawzewa[2]) ausgeführt worden sind, gegen diese Auffassung zu sprechen. Kudrjawzewa hat nämlich eine ultraviolette Fluoreszenz von röntgenisierten NaCl-Kristallen beobachtet, die durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht hervorgerufen werden konnte. Die Lage dieser Bande fällt mit der ultravioletten Absorptionsbande innerhalb der Fehlergrenzen zusammen. Daraus können wir die Folgerung ziehen, daß bei der Bildung des Na-Niveaus die Elektronen zuerst in die II. Zone des Kristalls geschleudert werden und dann auf die Na-Niveaus herabfallen.

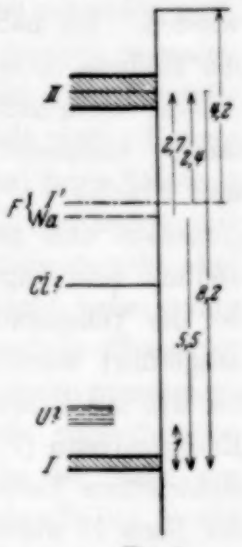


Fig. 1.

In den dritten Zustand geht der gefärbte Kristall nach einer Beleuchtung mit blauem Lichte (Erregung) über. Im folgenden besprechen wir diesen Zustand etwas näher. Nach den eben angeführten und einigen anderen weiter zu besprechenden experimentellen Tatsachen kann das Niveauschema des Steinsalzes in folgender Weise aufgestellt werden (Fig. 1). Rechts ist die Potentialschwelle an der Grenze des Kristalls angedeutet, wobei das Potential außerhalb des Kristalls gleich Null angenommen ist. Die Zone II erlaubter Energiewerte — die Leitungszone — liegt 2,7 Volt höher als das diskrete Na-Niveau, welches durch die Voraktivation geschaffen wird. Das entspricht dem Maximum ($\lambda = 4{,}65$ mμ) an der wohl bekannten Spektralverteilung des lichtelektrischen Stromes[3]) und der Lage der Absorptionsbande F nach Hilsch und Pohl[4]).

Das Niveau, welches mit Cl^-? bezeichnet ist und nur um 6 Volt unter dem Rande der Potentialmulde liegt, ist nach Messungen von Lukirsky, Gudris und Kulikowa[5]) aufgetragen, die die rote Grenze des äußeren lichtelektrischen Effekts an Steinsalz festgestellt haben. Früher schien es uns ganz sicher, daß dies Niveau dem Cl-Ion zuzuschreiben ist. Weitere experimentelle Tatsachen führen zur Folgerung, daß dies Niveau (wahrscheinlich) nicht dem Grundzustand des Kristalls (Zone I) entspricht.

---

[1]) Vgl. z. B. das Termschema in einem Artikel von S. Arzybyschew, ZS. f. Phys. **88**, 260, 1934. — [2]) W. Kudrjawzewa, ebenda **90**, 489, 1934. — [3]) Z. Gyulai, ebenda **32**, 103, 1926; A. Artsenjewa, ebenda **37**, 701, 1926; auch N. Kalabuchow u. B. Fischelew, ebenda **75**, 282, 1932. — [4]) R. Hilsch u. R. Pohl, Gött. Nachr. 1933, S. 322 (II, 46); auch E. Mollwo, ZS. f. Phys. **85**, 56, 1933. — [5]) P. Lukirsky, N. Gudris u. L. Kulikowa, ebenda **37**, 308, 1926; **45**, 801, 1927.

Bemerkenswert ist, daß es nicht in Absorption heraustritt, sondern nur in äußerer lichtelektrischer Wirkung. Ob es wirklich ein Cl-Niveau ist (vielleicht ein metastabiles?) oder etwas ganz anderes, ist uns jetzt noch nicht ganz klar.

Die absolute Lage der Niveaus Na und I′ und auch der Zone II ist auf folgende Weise festgestellt. Bekanntlich fällt der lichtelektrische Strom im Laufe der Zeit infolge der Bildung einer Polarisation ab. Wird der Kristall geerdet, so kann bei Beleuchtung ein „Depolarisationsstrom" beobachtet werden. Ich habe[1]) gezeigt, daß die Polarisation im wesentlichen durch die Bildung einer Elektronenraumladung, hauptsächlich in der Nähe der Anode, verursacht wird. Um den Bindungsmechanismus der die Raumladung bildenden Elektronen weiter zu verfolgen, haben Kalabuchow und Fischelew[2]) die Spektralverteilung des Depolarisationsstromes ausgemessen und gefunden, daß neben dem üblichen Maximum bei etwa 465 mμ (die Lage des Maximums verschiebt sich mit der Temperatur; bei der Temperatur der flüssigen Luft, bei welcher die Hauptexperimente ausgeführt worden sind, hat man $\lambda_m = 455$ mμ) ein zweites Maximum bei 475 mμ heraustritt, welches dem Übergang von einem etwas höheren Energieniveau (I′) in die Leitungszone II entsprechen soll. Bei der lichtelektrischen Leitung fallen die aus Na-Niveaus herausgerissenen und in der Zone II wandernden Elektronen nicht nur auf die Na-Niveaus herab, sondern auch auf die I′-Niveaus, welche als diskret anzusehen sind (sie können auch, wie die Na-Niveaus, eine sehr schmale Zone bilden). I′ liegt auf ungefähr 2,4 Volt unter der Zone II. Eine Umrechnung „auf Vakuum", die nach einem (etwas bedenklichen) Verfahren von Gudden und Pohl[3]) ausgeführt wurde, ergab 4,28 Volt, was weder dem Na noch dem Cl oder Cl^- entsprechen kann; also wird das Elektron irgendwo im Kristallgitter gebunden. Bemerkenswert ist, daß die Lage des I′-Niveaus sehr gut mit der von mir[4]) lichtelektrisch gemessenen Austrittsarbeit der Elektronen (4,2 Volt), die durch Beschießung der Oberfläche von Steinsalzkristallen auf derselben gebunden werden, übereinstimmt.

Daß dies nicht ein Zufall sein kann, geht aus einer weiteren Untersuchung von Fischelew[5]) hervor, der röntgenisierte Steinsalzkristalle mit Elektronen beschossen hatte, wobei er die Kristalloberfläche auch unabhängig beleuchten konnte. Es ergab sich dabei, daß die Elektronen,

---

[1]) P. Tartakowsky, ZS. f. Phys. **66**, 830, 1930. — [2]) N. Kalabuchow u. B. Fischelew, ebenda **75**, 282, 1932. — [3]) B. Gudden u. R. Pohl, ebenda **34**, 279, 1925. — [4]) P. Tartakowsky, ebenda **58**, 394, 1929. — [5]) B. Fischelew, Phys. ZS. d. Sowjetunion **5**, 435, 1934.

die bei der Beschießung auf der Kristalloberfläche gebunden werden, durch Licht in die Leitungszone geschleudert werden und einen durch den Kristall fließenden Strom bilden, also in den Kristall hineinwandern. Wenn die spektrale Verteilung des Effektes beobachtet wurde, so wurde festgestellt, daß die Spektralverteilungskurve innerhalb der Fehlergrenzen mit der des Depolarisationsstromes zusammenfällt: neben dem Maximum bei $\lambda = 465$ mμ tritt ein zweites bei 475 mμ ein, welches zeigt, daß bei Elektronenbeschießung die Elektronen auf demselben Niveau gebunden werden, auf welchem sie auch bei der Bildung der Polarisation gebunden sind.

Die Ergebnisse der hier beschriebenen Experimente machen es wahrscheinlich, daß sich die I'-Niveaus hauptsächlich in der Nähe der Kristalloberfläche bilden oder wenigstens durch Elektronen gefüllt sind. Darum könnten wir diese Niveaus mit den „Oberflächenniveaus", auf deren Existenz Tamm[1]) hingewiesen hat, identifizieren. Obwohl die Experimente mit Elektronenbeschießung für diese Annahme zu sprechen scheinen, geht aber aus der möglichen Lage der Raumladung hervor (die nicht nahe genug an der Oberfläche liegt), daß die I'-Niveaus zwar denselben Charakter wie die Oberflächenniveaus haben (diskret!), nicht aber mit diesen zusammenfallen und wahrscheinlich den Lockerstellen des Kristalls zugeschrieben werden müssen. Die Anhäufung dieser Lockerstellen in der Nähe der Kristalloberfläche scheint ganz natürlich zu sein. Sokolow[2]) hat in der theoretischen Abteilung des hiesigen Instituts diese Möglichkeit eingehend studiert und gezeigt, daß jede Lockerstelle zur Bildung diskreter Niveaus, die in verbotenen Zonen liegen, führt. Die Wahrscheinlichkeit, die für ein Elektron besteht, auf einem solchen Niveau gebunden zu werden, fällt mit der Entfernung von der Lockerstelle sehr rasch ab. Daß oberflächliche Lockerstellen bei der Bindung von Elektronen auf dem I'-Niveau eine besonders wichtige Rolle spielen, hat neuerdings L. Reverdatto[3]) gezeigt, indem sie die Absorption des Lichtes in NaCl-Kristallen während einer gleichzeitigen Elektronenbeschießung der Kristalloberfläche studierte und das Auftreten eines Absorptionsmaximums bei $\lambda = 472$ mμ feststellte. Dabei wächst der Absorptionskoeffizient sehr merklich an, wenn anstatt eines Einkristalls eine vielkristalline Schicht, die durch Verdampfen im Vakuum gebildet ist, untersucht wurde.

Alle hier beschriebenen Tatsachen scheinen uns die Natur und Lage der oberen Niveaus unseres Schemas (nämlich II, I', Na) ganz sicherzustellen. Die Lage der Zone II (in bezug auf das Potential 0) wurde durch

[1]) Ig. Tamm, Phys. ZS. d. Sowjetunion **1**, 733, 1932. — [2]) A. Sokolow, ZS. f. Phys. **90**, 520, 1934. — [3]) L. Reverdatto, ebenda **90**, 512, 1934.

ein Experiment von Kalabuchow, der den Eintritt der Elektronen aus einer Ag-Schicht in NaCl-Kristalle studierte, nochmals kontrolliert.

Weniger sicher sind die unteren Niveaus unseres Schemas. Wir haben das Kristallniveau (Zone I) nach den Daten von Kudrjawzewa aufgetragen; es liegt etwa 8,2 Volt unter der Zone II. Wir haben auch die Zone (?) *U* von Hilsch und Pohl (l. c.) 1 Volt höher als I eingetragen, obwohl die tiefen Niveaus unseres Termschemas von dem Schema, das auf Grund der Messungen von Hilsch und Pohl aufgestellt werden kann, etwas abweichen. In diesem Zusammenhang sei es uns gestattet, ein Experiment, das Herr Worobjew[1]) in unserem Laboratorium ausgeführt hat, zu erwähnen. Er hat nämlich die elektrische Durchschlagsfestigkeit von röntgenisiertem Steinsalz untersucht und gefunden, daß diese bei Beleuchtung um etwa 30% abfiel. Dabei wurde nicht nur blaues Licht welches der *F*-Bande enstpricht, und Elektronen in die Leiungszone schleudert, wirksam, sondern auch rotes, welches der Energie von etwa 1 Volt entspricht. Vielleicht haben wir es hier mit einem Übergang aus der Zone I in die *U*-Zone zu tun? Wäre das richtig, so müßte die *U*-Zone ihrer Natur nach in irgendwelcher Weise mit den Na-Niveaus verknüpft sein. Dieser Möglichkeit scheinen die Ergebnisse von Hilsch und Pohl, welche einen direkten Zusammenhang zwischen den *U*- und *F*-Banden festgestellt haben, nicht zu widersprechen.

§ 4. Einige weitere Bemerkungen. Aus den Ausführungen des vorigen Paragraphen scheint hervorzugehen, daß die anfangs aufgestellte Behauptung über die Unmöglichkeit einer ganz elementaren Deutung der lichtelektrischen Leitung und verwandter Erscheinungen gerechtfertigt ist. Wir möchten noch ganz kurz einige weitere Erscheinungen in diesem Zusammenhang erwähnen, obwohl eine endgültige Deutung derselben uns noch fehlt.

Wie schon bemerkt, hat Kalabuchow[2]) eine stufenartige Stromspannungskurve beim röntgenisierten NaCl beobachtet. Wir haben also anstatt eines einzigen Sättigungsstromes noch einen, sozusagen scheinbaren zweiten Sättigungsstrom. Wenn ein Elektron sich in einem äußeren elektrischen Felde bewegt , so bekommt es Energie vom Felde: das Feld ist also die Ursache von Elektronenübergängen zwischen den Energiestufen innerhalb der Leitungszone. Könnte man die Leitungszone als aus zwei sehr nahe aneinander liegenden und schmalen Teilzonen bestehend ansehen, so wäre das Vorhandensein der Stufen so zu erklären, daß die Elektronen durch das Feld zum oberen Rand der unteren Teilzone „gepreßt" sind und

[1]) Noch nicht veröffentlicht. — [2]) N. Kalabuchow, ZS. f. Phys. **80**, 537, 1933.

in die höhere Zone durch das Feld nur dann geschleudert werden können, wenn die vom Felde empfangene Energie groß genug wird, also wenn die Feldstärke einen gewissen kritischen Wert übersteigt. In solcher Weise kann man vielleicht das Auftreten der Stufen zu verstehen versuchen.

Es schien uns auch interessant, das Verhalten der lichtelektrisch leitenden Substanzen in einem Wechselfelde zu untersuchen. Herr Krassin [1]) hat darum die dielektrischen Verluste beim röntgenisierten Steinsalz unter gleichzeitiger Beleuchtung gemessen. Es ergab sich, daß die Größe δ sich bei der Beleuchtung ganz merklich änderte, und zwar vergrößerte sie sich wenigstens um 15%. Aus der für diese Messungen nicht gut geeigneten Meßmethode konnte man aber doch schließen, daß in Wirklichkeit die Vergrößerung viel bedeutender ist. Die Erscheinung kann keineswegs auf die Leitfähigkeitsvergrößerung zurückgeführt werden und zur Deutung derselben sind noch weitere Versuche auszuführen. Bemerkenswert ist, daß die dielektrische Konstante des röntgenisierten Steinsalzes bei Beleuchtung bis auf Promille ungeändert bleibt.

Man sieht, daß die lichtelektrischen und verwandte Erscheinungen bei der Aufstellung des Niveauschemas der Kristalle gute Dienste leisten können. Umgekehrt sind manche von diesen Erscheinungen nur auf Grund des Niveauschemas endgültig zu deuten.

Tomsk, Sib. Phys. Techn. Institut, Laboratorium für Elektronenforschung, Mai 1934.

---

[1]) Eine vorläufige Mitteilung im Druck.

Über die Absorption des Lichtes in Na Cl-Kristallen, welche einem Elektronenbombardement unterworfen sind.

Von **Ludmila Reverdatto** in Tomsk.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juni 1934.)

Es wurde die Absorption des Lichtes in Na Cl-Kristallen während eines gleichzeitigen Elektronenbombardements der Kristalloberfläche untersucht und das Auftreten eines Absorptionsmaximums bei $\lambda = 472\ m\mu$ festgestellt.

§ 1. Einführung. Der Absorptionsprozeß des sichtbaren Lichtes und die Entstehung des lichtelektrischen Stromes in röntgenisierten Steinsalzkristallen besteht bekanntlich darin, daß unter Wirkung des Lichtes die Elektronen von den neutralen Na-Atomen, welche in den Kristallen infolge der Voraktivation (etwa durch Röntgenstrahlen) entstehen, in die Zone der erlaubten Energiewerte — in die Leitungszone — übergehen[1]). Die Erforschung der Polarisationserscheinungen bei der Lichtleitfähigkeit[2]) hat zur Folge, daß sich bei der Bildung einer vorzugsweise in der Nähe der Anode gelegenen Raumladung die Elektronen auf einem zusätzlichen Energieniveau festsetzen, welches anscheinend zu den unregelmäßigen Störungen, den Lockerstellen, gehört. Wie Fischelew[3]) anläßlich der Erforschung des Elektroneneintritts in den Kristall bei einem Elektronenbombardement und gleichzeitiger Beleuchtung zeigte, setzen sich auf diesem Niveau auch die Elektronen fest, welche durch die Kristalloberfläche eintreten; hieraus werden sie durch die Wirkung des Lichtes in die Leitungszone hinübergeschleudert. Die uns interessierenden Energieniveaus des röntgenisierten NaCl können durch das Schema der Fig. 1 dargestellt werden; hier geben die gestrichelten Linien die Na-Niveaus an, durch das Zeichen I′ wird das Niveau, auf welchem sich die Elektronen bei der Polarisation oder bei dem Bombardement festsetzen, bezeichnet; II stellt die Zone der erlaubten Kristallniveaus dar, welche unter normalen Bedingungen leer sind. Die Kurven der Spektralverteilung des Depolarisationsstromes[4]) und des Eintrittseffektes der Elektronen in den Kristall beim

Fig. 1.

[1]) Siehe z. B. A. Wilson, Nature **130**, 913, 1932; P. Tartakowsky, ZS. f. Phys. **90**, 504, 1934. — [2]) P. Tartakowsky, ebenda **66**, 830, 1930; N. Kalabuchow u. B. Fischelew, ebenda **75**, 282, 1932. — [3]) B. Fischelew, Phys. ZS. d. Sowjetunion **5**, 435, 1934. — [4]) N. Kalabuchow u. B. Fischelew, l. c.

Bombardement[1]) fallen fast zusammen und zeigen neben dem Maximum bei 465 bis 460 mμ, welches von dem Übergang von Na in die Zone II, der in den gewöhnlichen Spektralverteilungskurven des Photostromes beobachtet wird[2]), ein zweites Maximum bei $\lambda = 475\,\mathrm{m}\mu$, welches die Elektronenübergänge von I′ in die Zone II widerspiegelt. Wie schon gesagt, gehören die Niveaus I′ anscheinend den Lockerstellen des Kristalls an, und ihr Charakter ist analog jenen „oberflächlichen" Energieniveaus, auf deren Existenz Tamm hinwies[3]).

Das Ziel dieser Arbeit ist die unmittelbare optische Untersuchung der Lichtabsorptionserscheinungen, welche bei dem gleichzeitigen Elektronenbombardement des Kristalls stattfinden; hierbei bestand die Grundaufgabe in der weiteren Klarstellung der Natur der Niveaus I′ und der Zone II.

§ 2. Versuchsanordnung. Zur Lösung der gestellten Frage wurde folgende Methode angewendet: Es wurde die Spektralverteilung der Absorption in den Kristallen NaCl, welche einem Elektronenbombardement unterzogen wurden, gemessen.

Dabei war entsprechend den Versuchen von Fischelew das Auftreten des zweiten Maximums auf der Absorptionskurve zu erwarten, entsprechend der zusätzlichen Absorption beim Übergang der bombardierenden Elektronen vom Niveau I′ in die Leitungszone.

Die Messung der Intensität des den Kristall durchdringenden Lichtes wurde mit Hilfe einer mit dem Quadrantelektrometer nach Dolezalek (Empfindlichkeit 2000 Skt./Volt) verbundenen lichtelektrischen Zelle durchgeführt. Der verwendete Apparat und das Versuchsschema sind in Fig. 2 gezeigt. Der Apparat bestand aus einer Metallbüchse *A* und aus zwei Glasröhren *B* und *C*. In der Röhre *B* befand sich eine Glühkathode mit einem auf gleichem Potential gehaltenen Sammelzylinder. In der Röhre *C* befand sich der Kristall; das Rohrende war mit Glas bedeckt. Gegenüber der Röhre befand sich ein Glasfenster *D*, durch welches der Kristall beleuchtet wurde.

Der Kristall wurde auf folgende Weise befestigt: Im Innern einer Quarzröhre befand sich ein dickwandiger Metallzylinder, welcher als Elektrode diente und im Anfangsmoment der Messung mit einem Saitenelektrometer verbunden war. Dieser Zylinder berührte den Kristall, dessen Ränder durch Verdampfen im Vakuum mit Silber bedeckt waren; von oben wurde noch ein Metallzylinder aufgestülpt, dessen Boden in Ringform aus-

[1]) B. Fischelew, l. c. — [2]) Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **32**, 103, 1926. — [3]) I. Tamm, Phys. ZS. d. Sowjetunion **1**, 733, 1932.

geschnitten war. Dieser Zylinder diente als Schutzring und war geerdet. Der Kristall wurde durch Elektronen mit einer Geschwindigkeit von 1000 Volt bombardiert, welche von der Kathode, deren Lage in Fig. 2 seitlich erkennbar ist, erhalten wurden. Die Elektroden wurden von einem

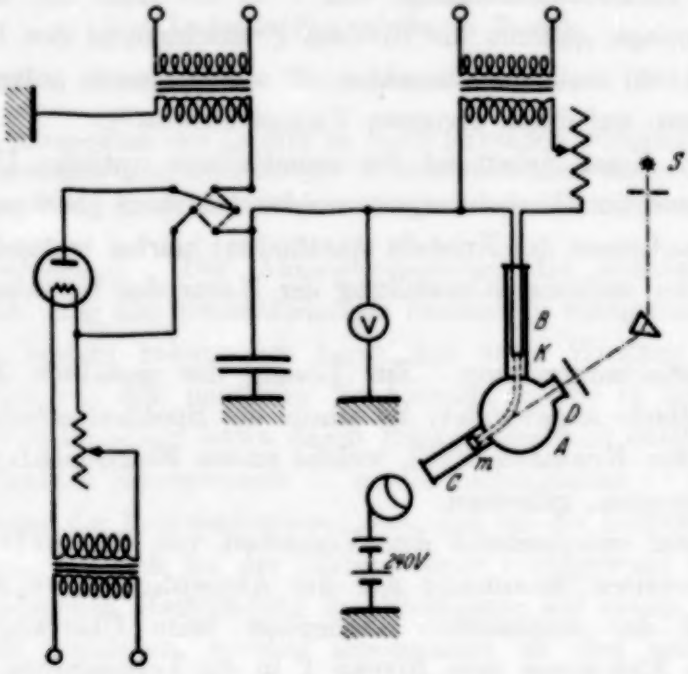


Fig. 2.

Magnetfeld abgelenkt. Diese Einrichtung erlaubte das Elektronenbombardement des Kristalls ohne eine zusätzliche Beleuchtung durch das Licht der Glühkathode vorzunehmen. Der Elektronenverlauf im Apparat ist in Fig. 2 durch eine Punktlinie angedeutet. Die Beleuchtung erfolgte durch eine Nernst-Lampe. Zur Monochromatisierung des Lichtes diente ein Glasmonochromator.

§ 3. Ergebnisse und Folgerungen. Die Absorption im Kristall kann durch die Formel

$$J_1 = J_0 e^{-\alpha d}$$

ausgedrückt werden; die Absorption in dem von Elektronen bombardierten Kristall durch

$$J_2 = J_0 e^{-(\alpha d + \beta x)},$$

wo J_0 die Intensität des einfallenden Lichtes, J_1 und J_2 die Intensitäten des ohne und während des Bombardements den Kristall durchdringenden Lichtes, α der Absorptionskoeffizient von NaCl sind; β charakterisiert

die durch das Bombardement hervorgerufene zusätzliche Absorption, x die Tiefe des Elektroneneintritts. Hieraus finden wir

$$\beta x = \ln \frac{J_1}{J_2}.$$

Auf solche Weise schließen wir aus der Betrachtung J_0 und den Absorptionseffekt im gewöhnlichen Kristall aus und heben nur den Bombardementseffekt hervor. Falls das Bombardement nicht zu einer zusätzlichen Absorption führen würde, müßten wir in den Koordinaten βx—Wellenlänge eine der λ-Achse parallele Gerade bekommen.

Die Reihenfolge der Messungen war die folgende: Es wurden die Kurven der Abhängigkeit des J von λ vor und während des Bombardements aufgenommen und zuletzt manchmal noch die Kurve nach dem Bombardement fixiert.

Indem man Kurvenwerte durcheinander entsprechend dem obengenannten Verfahren dividierte, konnte man die verschiedenen Bombardementseffekte trennen. Die ersten Versuche wurden mit röntgenisiertem NaCl durchgeführt, wobei die Färbung des Kristalls sehr intensiv war. Die Ergebnisse dieser Messungen zeigt Fig. 3. Für die obere Kurve ist auf der Ordinatenachse der Strom der Zelle abgetragen, welcher mittels des Elektrometers gemessen wurde und dem durchgehenden Lichte entspricht. Die mit o bezeichneten Punkte entsprechen den Messungen vor dem Bombardement, × ebenso während des Bombardements. Die nach dem Bombardement erhaltenen Punkte fielen vollkommen mit den vor dem Bombardement erhaltenen zusammen. Die untere Kurve ist nach dem oben angeführten Verfahren berechnet und für sie ist auf der Ordinatenachse die Größe βx abgetragen. Die Kurven zeigen deutlich die Absorptionsvergrößerung infolge des Bombardements im Gebiet von $\lambda \sim 465$ bis 475 mμ; das Maximum liegt bei $\lambda = 472$ mμ.

Innerhalb der Fehlergrenzen stimmt die Lage des Maximums mit dem Werte λ, bei welchem Fischelew das zweite Maximum auf der Kurve der Spektralverteilung des Stromes erhielt. Entsprechend der oben angeführten Deutung der lichtelektrischen Leitung kann dies Zusammentreffen auf folgende Weise erklärt werden: Die entdeckte zusätzliche Absorption entsteht infolge des Übergangs der Elektronen, welche in den Kristall durch das Bombardement eingedrungen sind und sich dort auf dem Niveau I′ festgesetzt haben, in die Leitungszone. Auf diese Weise stellte sich tatsächlich heraus, daß das Niveau I′ auf optischem Wege gefunden werden kann. Der sehr schmale Zwischenraum, in welchem eine gut bemerkbare Absorptionsvergrößerung stattfindet, spricht in Ver-

bindung mit anderen Angaben über die Eigenschaften der untersuchten Niveaus dafür, daß das untere Niveau I′ keine Zone, sondern nur ein diskretes Niveau darstellt. Aus denselben Angaben kann man schließen, daß die Zone entweder sehr schmal ist oder die Übergänge vom Niveau I′ mit genügender Wahrscheinlichkeit nur in irgendeinem Teil dieser Zone stattfinden können.

Da die Leitungszone dem Kristall NaCl zugehört und im unangeregten Zustande leer ist, so war es ganz vernünftig, anzunehmen, daß der entdeckte Effekt auch in den ungefärbten Kristallen existieren muß. Die Versuche mit weißem Salz zeigten, daß dies wirklich der Fall ist; außerdem

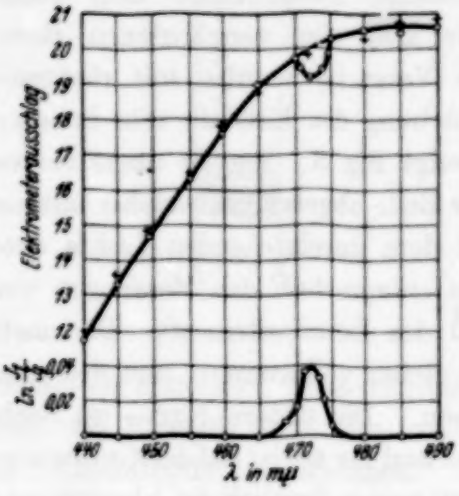


Fig. 3.

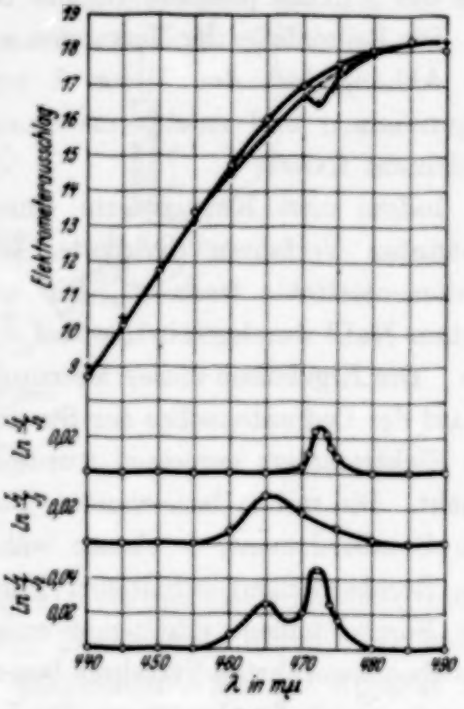


Fig. 4.

zeigten diese Versuche auch als einen zweiten Bombardementseffekt eine Färbung. Die Ergebnisse der Beobachtungen am weißen Salz sind in Fig. 4 dargestellt (○ vor dem Bombardement, × während und • nach ihm). Die Kurven sind in derselben Weise wie auch in Fig. 3 aufgetragen. Wie aus der Zeichnung ersichtlich, fallen jedoch die vor und nach dem Bombardement erhaltenen Punkte nicht zusammen. Wenn wir durch J_1 die Intensität des durchgegangenen Lichtes vor, durch J_2 diejenige während und durch J_3 diejenige nach dem Bombardement bezeichnen, so liefert die Berechnung nach der Formel $\beta x = \ln J_1/J$ die drei unteren Kurven der Fig. 4. Die untere Kurve gibt den vollen Bombardementseffekt wieder: das Maximum bei 472 mμ ist dasselbe wie das zusätzliche im gefärbten Salz, das zweite Maximum entspricht $\lambda = 465$ mμ, d. h. es stimmt der Lage nach mit

dem Maximum der Spektralverteilungskurve der Absorption im gefärbten Salz überein. Hieraus kann man schließen, daß es infolge der Färbung der Kristalle durch das Bombardement erhalten wird. Das ist um so mehr verständlich, weil die Tatsache der Kristallfärbung durch Elektronenbombardement allgemein bekannt ist. Dieser Färbungsprozeß besteht anscheinend in der Befestigung der bombardierenden Elektronen auf dem Natriumniveau. In röntgenisiertem Steinsalz wurde der Effekt nur darum nicht beobachtet, weil wir es dort anscheinend mit einer gesättigten Konzentration der färbenden Zentren zu tun haben. Auf solche Weise kann

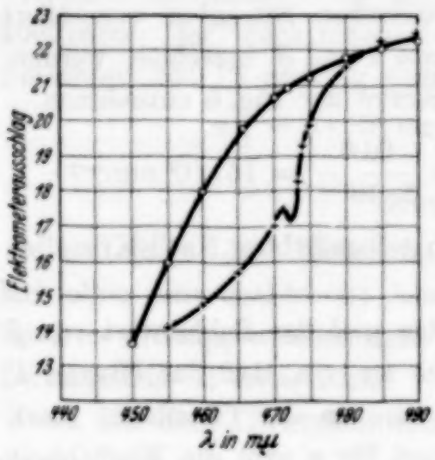


Fig. 5.

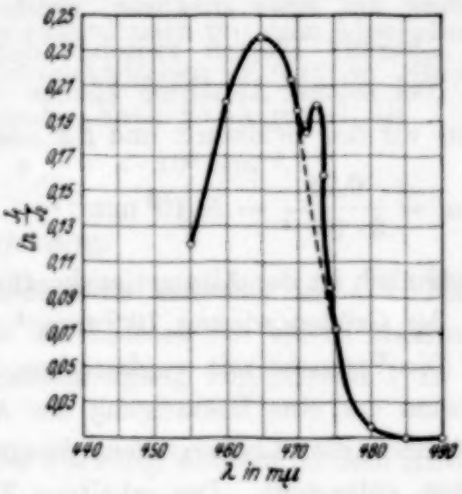


Fig. 6.

man dank der Versuche mit weißem Salz, wie behauptet, direkt schließen, daß die Leitungszone tatsächlich dem Kristall eigen ist und nicht bei der Färbung entsteht.

Für die Aufklärung der Eigenschaften des Niveaus I′ wurde folgender Versuch durchgeführt. In den Apparat wurde kein Monokristall NaCl, sondern eine feinkristallinische Schicht, welche durch Verdampfung von Salz im Vakuum auf einer Glasplatte erhalten wurde, eingesetzt. Die Schichtdicke betrug ungefähr 500 mμ, da man Interferenzfarben sehen konnte. Die Ergebnisse der Absorptionsmessungen in solcher Schicht sind in Fig. 5 und 6 dargestellt. Die Eigenschaften der Kurven bleiben im allgemeinen die gleichen, nur die Größenordnung der Absorption änderte sich stark. Bemerkenswert ist, daß trotzdem der Wellenlängenbereich der Absorption beim Übergang der Elektronen vom Niveau I′ in die Zone II sich gar nicht veränderte. Der Wert βx vergrößerte sich im Vergleich mit Monokristallen auf das Vierfache, der die Färbung kennzeichnende Wert αx stieg auf das Zehnfache. Das findet seine Erklärung

darin, daß wir beim Arbeiten mit einer verdampften Schicht im Vergleich mit den Monokristallen eine stark entwickelte Oberfläche haben und folglich eine größere Möglichkeit des Elektroneneintritts in das Innere des Kristalls besteht. Die Färbung ist jetzt schon mit dem unbewaffneten Auge sichtbar. Das gibt die Möglichkeit, anzunehmen, daß die bombardierenden Elektronen in das Innere der Schicht in eine Tiefe eindringen, welche nahe dem Wert der Schichtdicke liegt; folglich kann man behaupten, daß im Maximum $x = 10^{-4}$ mm ist. Man muß nur bemerken, daß wir es hier nicht mit der tatsächlichen Elektroneneintrittstiefe zu tun haben, sondern mit einer *effektiven*, welche infolge der Elektronenbewegung in den „leeren" Plätzen zwischen den Kristallecken scheinbar vergrößert ist. Bei solcher Annahme können die Werte α und β berechnet werden, wenn wir die Größe αx und βx aus der Kurve der Fig. 6 entnehmen.

$$\alpha = \frac{0{,}24}{5 \cdot 10^{-4}} = 5 \cdot 10^{2}\,\mathrm{mm}^{-1}; \qquad \beta = \frac{0{,}08}{5 \cdot 10^{-4}} = 16 \cdot 10^{2}\,\mathrm{mm}^{-1}.$$

Gewöhnlich ist der Absorptionskoeffizient in gelbgefärbten NaCl-Kristallen von der Größenordnung 10^{-1} mm^{-1}.

Die Versuche mit verdampften Schichten und der Zahlenwert von β scheinen uns eine Bestätigung der Annahme zu sein, daß das Niveau I' tatsächlich den Lockerstellen, deren Zahl nahe an der Oberfläche stark wächst, entspricht. Der erhaltene Zahlenwert für α gibt die Möglichkeit folgender Schlußfolgerungen betreffend die Konzentration der Färbungszentren. Smakula[1]) stellt fest, daß bei $\alpha = 0{,}1$ mm^{-1} auf $6 \cdot 10^{6}$ Atome ein gefärbtes Zentrum kommt. Wenn man voraussetzt, daß die Anzahl der färbenden Zentren ungefähr proportional dem Absorptionskoeffizienten anwächst, so erhält man für unseren Fall, daß die Anzahl der färbenden Zentren

$$N = \frac{6 \cdot 10^{6} \cdot 0{,}1}{5 \cdot 10^{2}} = 1000$$

ist, d. h. auf 1000 Atome kommt ein färbendes Zentrum.

Man kann auch ein anderes Berechnungsverfahren anwenden, wenn man für x den von Sokolow[2]) auf theoretischem Wege festgestellten Wert nimmt, d. h. voraussetzt, daß das Niveau I' dem Oberflächenniveau von Tamm entspricht. Sokolow fand $x = \frac{c\,(s+1)}{\lambda}$, wo λ das Tammsche Niveau kennzeichnet. Für unseren Fall $\lambda = 0{,}7$ (die Gitterkonstante

[1]) A. Smakula, ZS. f. Phys. **63**, 762, 1930. — [2]) A. A. Sokolow, ebenda **90**, 520, 1934.

$c = 3 \cdot 10^{-8}$ cm) ist $s = \beta \cdot c \backsimeq 5$, wo β die Höhe des Potentialsprunges an der Grenze des Kristalls ($\beta \backsimeq 2 \cdot 10^{8}$) charakterisiert. Indem wir diese Werte einsetzen, bekommen wir:

$$x = 2 \cdot 10^{-7}$$

und finden für den Absorptionskoeffizienten:

$$\beta = 8 \cdot 10^{4}\ \text{mm}^{-1}.$$

Anscheinend widersprechen die beiden Berechnungsverfahren einander nicht, da wir im ersten Falle einen von vornherein übertrieben großen Wert für x annahmen. Es ist interessant zu bemerken, daß der nach dem zweiten Verfahren berechnete Wert der Größenordnung nach mit dem Absorptionskoeffizient der Elektronen beim lichtelektrischen Effekt in dünnen Schichten von Pt und Ag übereinstimmt. Nach Stuhlman[1]) ist

$$\alpha_{Pt} = 8 \cdot 10^{4}\ \text{mm}^{-1}, \qquad \alpha_{Ag} = 4 \cdot 10^{4}\ \text{mm}^{-1}.$$

Zusammenfassung.

1. Infolge des Elektronenbombardements entsteht in den NaCl-Kristallen eine zusätzliche Absorption des Lichtes mit einem Maximum bei $\lambda = 472\ \text{m}\mu$, welches dem Elektronenübergang von Niveau I′ in die Leitungszone II entspricht.

2. Die Zone II entsteht nicht bei der Färbung, sondern ist dem Kristall eigen.

3. Das Niveau ist den Lockerstellen zuzuschreiben, deren Anzahl nahe der Oberfläche stark wächst.

4. Der Absorptionskoeffizient bei $\lambda = 472\ \text{m}\mu$ ist $\beta \backsimeq 10^{4}\ \text{mm}^{-1}$.

Zum Schlusse halte ich es für meine Pflicht, Herrn Prof. P. Tartakowsky für den Vorschlag des Themas und die Leitung und Frau Dr. W. Kudrjawzewa für wertvolle Ratschläge und ihr Interesse an der Arbeit meinen Dank auszudrücken. Ebenso danke ich Herrn Prof. I. A. Sokolow für den mir liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellten Monochromator.

Tomsk, Sibir. Phys.-Techn. Institut, Laboratorium für Elektronenforschung, April 1934.

[1]) O. Stuhlman, Phys. Rev. (2) **20**, 65, 1922.

Über die Energieniveaus des Elektrons in einem endlichen Kristallgitter.

Von **A. Sokolow** in Tomsk.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juni 1934.)

Mit Hilfe der gewöhnlichen Methode der Wellenmechanik (Randbedingungen $\psi = 0$ für $x = \pm\infty$ und Stetigkeitsbedingungen von ψ und $\partial\psi/\partial x$) sind alle möglichen Eigenwerte und Eigenfunktionen des in einem endlichen eindimensionalen Kristallmodelle bewegten Elektrons, sowohl wie im idealen Kristalle (das Gittermodell von Penney), als auch mit einer Lockerstelle, ermittelt worden, wobei zur Bestimmung willkürlicher Konstanten Differenzengleichungen verwendet wurden. Die erhaltenen Ergebnisse sind zur Erklärung einiger Erscheinungen aus dem Gebiete der lichtelektrischen Leitung benutzt worden.

Einleitung. In den die Bewegung des Elektrons in einem dreidimensionalen Kristallgitter behandelnden Arbeiten[1]) ist der Ausdruck der Eigenfunktionen

$$\psi_{klm} = e^{2\pi i\left(\frac{kx}{aG_1} + \frac{ly}{bG_2} + \frac{mz}{cG_3}\right)} \cdot U_{klm}(x, y, z) \tag{1}$$

von Bloch (l. c.) entnommen worden; wobei $U_{klm}(x, y, z)$ eine dreifach periodische Funktion mit den Gitterperioden a, b, c ist und k, l, m ganze Zahlen bedeuten.

Bloch hat die Relation (1) für unbegrenzte Kristalle durch die Bedingung der Periodizität der Funktion ψ_{klm} nach einem Grundparallelepiped (aG_1, bG_2, cG_3) erhalten.

In dieser Lösung bleibt die Größe des Grundparallelepipeds unbestimmt[2]) und wir lassen dabei auch diejenigen Eigenfunktionen außer acht, welche bei der Begrenzung des Kristalls auftreten und den Periodizitätsbedingungen nicht genügen könnten, wie z. B. Oberflächenniveaus, die Tamm[3]) für ein begrenztes eindimensionales Modell erhalten hat.

In der vorliegenden Arbeit ist mittels der gewöhnlichen Methoden der Wellenmechanik die Bewegung des Elektrons in einem endlichen Kristall bei $T = 0^0$ abs. untersucht worden. Dabei beschränken wir uns,

---

[1]) F. Bloch, ZS. f. Phys. **52**, 555, 1929; A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. London (A) **133**, 458, 1931; **134**, 277, 1931; R. Peierls, Ann. d. Phys. **9**, 641, 1930; L. Brillouin, Die Quantenstatistik usw., S. 558. Berlin, Julius Springer, 1931. — [2]) Obgleich F. Bloch (l. c. S. 566) voraussetzt, daß sich gerade ein Mol der betrachteten Substanz im Grundparallelepiped befindet, kann diese Behauptung jedoch nicht unmittelbar aus der Wellenmechanik erhalten werden. — [3]) Ig. Tamm, Phys. ZS. d. Sow.-Union **1**, 734, 1932.

der Einfachheit halber, auf den eindimensionalen Fall[1]); der mögliche Weg zur Verallgemeinerung dieser Betrachtungen für das dreidimensionale Problem ist nur als Anhang in § 6 angedeutet.

§ 1. Allgemeine Bestimmung der Funktion ψ für das eindimensionale Problem. Um die allgemeinen Lösungen der Wellengleichung zu gewinnen, ist es nützlich, ein vereinfachtes Modell (Fig. 1) der Periode $c = a + b$ mit rechtwinkligen Potentialzacken zu betrachten[2]).

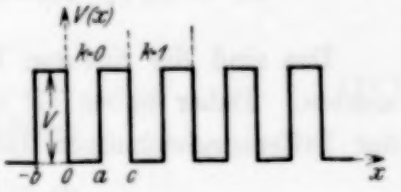


Fig. 1.

Nach Fig. 1 ist die Potentialenergie $V(x)$ eines Elektrons

$$V(x) = 0 \qquad (2)$$

für $c \cdot k \leqq x \leqq c \cdot k + a$ (Potentialmulde) und

$$V(x) = V \qquad (2')$$

für $ck + a \leqq x \leqq c \cdot (k+1)$ (Potentialschwelle), wo k die Ordnungszahl der Gitterzelle bedeutet.

Ist die Energie des Elektrons $E < V$[3]), so kann man die Wellenfunktion ψ der k-ten Gitterzelle in der Gestalt

$$\psi_k^{(a)} = A_k \sin \alpha\, x_k + B_k \sin \alpha\, (a - x_k) \qquad (3)$$

für $ck \leqq x \leqq ck + a$ und

$$\psi_k^{(b)} = A_k' \operatorname{Sin} \beta\, (x_k - a) + B_k' \operatorname{Sin} \beta\, (c - x_k) \qquad (3')$$

für $ck + a \leqq x \leqq c\,(k+1)$ darstellen, wobei

$$\alpha^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} E, \quad \beta^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} (V - E), \quad x_k = x - kc \qquad (4)$$

und A_k, B_k, A_k', B_k' die willkürlichen Konstanten sind.

Zur Bestimmung der Beziehungen zwischen den willkürlichen Konstanten nehmen wir die Stetigkeitsbedingungen von ψ und $\mathrm{d}\psi/\mathrm{d}x$ in den Grenzpunkten $x = kc + a$ und $x = kc + a$ an; dann haben wir

$$A_k \sin \xi = B_k' \operatorname{Sin} s; \quad A_k' \operatorname{Sin} s = B_{k+1} \sin \xi \qquad (5)$$

---

[1]) Eine analoge Untersuchung hat auch Penney [Proc. Roy. Soc. London (A) **133**, 407, 1931] durchgeführt; er hat aber, wie weiter gezeigt werden soll, nicht alle Eigenwerte und Eigenfunktionen gefunden. In anderen Arbeiten, die sich mit dieser Frage befassen, ist, soviel ich weiß, das eindimensionale Gittermodell entweder als unbegrenzt [R. de L. Kronig u. W. G. Penney, Proc. Roy. Soc. London (A) **130**, 499, 1931; L. Brillouin, l. c. S. 271 usw.] oder nur von einer Seite begrenzt (Tamm, l. c.) gemeint. — [2]) Dies Gittermodell entnehmen wir der Arbeit von Kronig und Penney. — [3]) Der Fall $E > V$ ist trivial.

$\alpha (A_k \cos \xi - B_k) = \beta (A_k' - B_k' \mathfrak{Cof}\, s)$; $\beta (A_k' \mathfrak{Cof}\, s - B_k') = \alpha (A_{k+1} - B_{k+1} \cos \xi)$ mit

$$\xi = \alpha a, \quad s = b\beta. \tag{6}$$

Die Relation (5) gibt nach Elimination von A_k' und B_k':

$$B_{k+1} = A_k \left(\mathfrak{Cof}\, s + \frac{\alpha}{\beta} \operatorname{ctg} \xi\, \mathfrak{Sin}\, s \right) - \frac{\alpha}{\beta} \frac{\mathfrak{Sin}\, s}{\sin \xi} B_k \tag{7}$$

$$A_k = B_{k+1} \left(\mathfrak{Cof}\, s + \frac{\alpha}{\beta} \operatorname{ctg} \xi\, \mathfrak{Sin}\, s \right) - \frac{\alpha}{\beta} \frac{\mathfrak{Sin}\, s}{\sin \xi} A_{k+1}. \tag{7'}$$

Das sind die linearen Differenzgleichungen mit konstanten Koeffizienten. Daher haben (7) und (7') nach bekannten Sätzen der Theorie der Differenzgleichungen Lösungen in der Form von

$$A_k = C_1 \cdot r^k \text{ und } B_k = C_2 r^k, \tag{8}$$

wo r eine vorläufig unbekannte Konstante bedeutet.

Setzt man (7) in (6) ein, so gilt

$$\left.\begin{aligned} C_2 \left(r + \frac{\alpha}{\beta} \frac{\mathfrak{Sin}\, s}{\sin \xi} \right) - C_1 \left(\mathfrak{Cof}\, s + \frac{\alpha}{\beta} \operatorname{ctg} \xi\, \mathfrak{Sin}\, s \right) = 0, \\ C_2 r \left(\mathfrak{Cof}\, s + \frac{\alpha}{\beta} \operatorname{ctg} \xi\, \mathfrak{Sin}\, s \right) - C_1 \left(r \frac{\mathfrak{Sin}\, s}{\sin \xi} \frac{\alpha}{\beta} + 1 \right) = 0. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Die Lösbarkeitsbedingung dieser Gleichungen läßt sich in der Gestalt

$$r^2 - 2 r \cos \lambda + 1 = 0 \tag{10}$$

mit

$$\cos \lambda = \frac{\beta^2 - \alpha^2}{2 \alpha \beta} \sin \xi\, \mathfrak{Sin}\, s + \cos \xi \cdot \mathfrak{Cof}\, s \tag{11}$$

schreiben. Wie wir aus (11) ersehen können, hat, wenn $|\cos \lambda| < 1$ ist, λ einen reellen Wert, gilt aber $|\cos \lambda| > 1$, so hat λ einen imaginären oder komplexen Wert.

Gleichung (10) hat zwei Wurzeln

$$r_1 = \cos \lambda + i \sin \lambda = e^{i\lambda} \tag{12}$$

$$r_2 = \cos \lambda - i \sin \lambda = e^{-i\lambda} \tag{12'}$$

und aus (9) läßt sich die diesen Wurzeln entsprechende Beziehung zwischen C_1 und C_2 bestimmen.

$$C_1 = C_2 (\cos \lambda' + i \sin \lambda') = C_2 \cdot e^{i\lambda'} \text{ [1]} \tag{13}$$

---

[1]) Die Lösung für ψ kann in die Form $\psi_1 = u_1(x) \cdot e^{i\lambda \frac{x}{c}}$ (bei $r = r_1$) und $\psi_2 = u_2(x) e^{-i\lambda \frac{x}{c}}$ (bei $r = r_2$) übergeführt werden, wo $u_1(x)$ und $u_2(x)$ die Gitterperiode c haben. Also können wir die Werte der Funktion ψ, die Kronig und Penney (l. c.) von Bloch (l. c.) entnommen haben, unmittelbar aus den Stetigkeitsbedingungen von ψ und $\mathrm{d}\psi/\mathrm{d}x$ erhalten. Diese Form der Lösungen für ψ folgt auch aus den allgemeinen Sätzen der Differentialgleichungen mit periodischen Koeffizienten (Hill, Acta Math. **8**, 1, 1886).

für $r = r_1$ und

$$C_1' = C_2' (\cos \lambda' - i \sin \lambda') = C_2' e^{-i\lambda'} \tag{13'}$$

für $r = r_2$.

Hier ist

$$\cos \lambda' = \frac{\cos \lambda + \frac{\alpha}{\beta} \frac{\mathfrak{Sin}\, s}{\sin \xi}}{\mathfrak{Cof}\, s + \frac{\alpha}{\beta} \operatorname{ctg} \xi\, \mathfrak{Sin}\, s} \tag{14}$$

und

$$\sin \lambda' = \frac{\sin \lambda}{\mathfrak{Cof}\, s + \frac{\alpha}{\beta} \operatorname{ctg} \xi\, \mathfrak{Sin}\, s}. \tag{14'}$$

Setzen wir (12), (12′), (13) und (13′) in (8) ein, so erhalten wir

$$\begin{aligned} A_k &= E_1' \cos (k\lambda + \lambda') + E_1 \sin (k\lambda + \lambda'); \\ B_k &= E_1' \cos k\lambda + E_1 \sin k\lambda \end{aligned} \tag{15}$$

mit

$$E_1' = C_2 + C_2'; \quad E_1 = i (C_2 - C_1'). \tag{16}$$

Dann nimmt die Wellenfunktion ψ im Kristall nach (3) die Form

$$\begin{aligned} \psi_k^{(a)} = [E_1' \cos (k\lambda + \lambda') + E_1 \sin (k\lambda + \lambda')] \sin \alpha x_k + [E_1' \cos k\lambda \\ + E_1 \sin k\lambda] \sin \alpha (a - x_k) \end{aligned} \tag{17}$$

an, wobei zwei beliebige Konstanten E_1' und E_1 aus den Grenzbedingungen zu berechnen sind.

§ 2. Energieniveaus des Elektrons im endlichen Kristall. Das endliche eindimensionale Modell des Kristalls entnehmen wir der Arbeit von Penney (l. c.) (Fig. 2). Hier kann man U als Potentialenergie des sich im Außenraum befindenden Elektrons betrachten, da das Potential der Gittermulde gemäß (2) gleich Null gesetzt ist.

Fig. 2.

Zur Bestimmung der Eigenwerte und der Eigenfunktionen haben wir erstens die Endlichkeitsbedingungen $\psi = 0$ für $x = \pm \infty$ und zweitens Stetigkeitsbedingungen von ψ und $\partial \psi / \partial x$ in den Grenzpunkten $x = 0$ und $x = l$.

Setzt man zur Abkürzung

$$\gamma^2 = \frac{8 \pi^2 m}{h^2} (U - E) = \frac{q^2 - \xi^2}{a^2}, \quad q^2 = \frac{8 \pi^2 m}{h^2} a^2 U, \tag{18}$$

so folgt aus den Endlichkeitsbedingungen bei $U > E$ [1])

$$\psi = De^{\gamma x} \qquad \text{für } x \leqq 0 \tag{19}$$

$$\psi = D'e^{-\gamma(x-l)} \text{für } x \leqq l. \tag{19'}$$

Man erhält ferner aus den Stetigkeitsbedingungen gemäß (17), (19) und (19'):

$$\begin{aligned} B_0 \sin \xi &= D \\ A_0 - B_0 \cos \xi &= \frac{\sqrt{q^2 - \xi^2}}{\xi} D \qquad (\text{für } x = 0) \qquad (20) \\ A_n \sin \xi &= D' \\ A_n \cos \xi - B_n &= -\frac{\sqrt{q^2 - \xi^2}}{\xi} D' \quad (\text{für } x = l). \qquad (20') \end{aligned}$$

Führen wir aber statt A_0, B_0, A_n, B_n ihre aus der Relation (17) berechneten Werte durch E_1 und E_2 ein, so werden dann (20) und (20') nach Elimination von D und D' zu

$$E_1' = \varepsilon E_1; \quad E_1' (\varepsilon - \operatorname{ctg} \delta) = E_1 (1 + \varepsilon \operatorname{ctg} \delta), \tag{21}$$

wobei

$$\varepsilon = \frac{\xi \sin \lambda'}{\sin \xi (\sqrt{q^2 - \xi^2} - R)}, \quad R = \xi \frac{\cos \lambda' - \cos \xi}{\sin \xi}, \quad \delta = n\lambda + \lambda'. \tag{22}$$

Die Lösbarkeitsbedingung von (21) gibt

$$\varepsilon^2 - 2\varepsilon \operatorname{ctg} \delta - 1 = 0. \tag{23}$$

Indem wir diese Gleichung auflösen, finden wir die Ausdrücke zur Bestimmung der Eigenwerte

$$\varepsilon_1 = \operatorname{ctg} \frac{n\lambda + \lambda'}{2} \tag{24}$$

$$\varepsilon_2 = -\operatorname{tg} \frac{n\lambda + \lambda'}{2}. \tag{24'}$$

Um die Verhältnisse besser zu übersehen, betrachtet man nach Kronig und Penney (l. c.) den Grenzfall unendlich hoher, aber auch unendlich schmaler Potentialzacken

$$\lim b = 0, \quad \lim V = \infty, \tag{25}$$

wobei der Flächeninhalt der Zacken konstant gehalten werden soll, d. h.

$$\lim \left(\beta^2 \frac{a\,b}{2} \right) = P = \text{konst.} \tag{25'}$$

---

[1]) Der Fall $U < E$ ist trivial.

Die Gleichung (25) nimmt dann die Form

$$\frac{\xi \sin \lambda}{\sin \xi} = (\sqrt{q^2 - \xi^2} - P) \operatorname{ctg} \frac{n+1}{2} \lambda \tag{26}$$

$$\frac{\xi \sin \lambda}{\sin \xi} = -(\sqrt{q^2 - \xi^2} - P) \operatorname{tg} \frac{n+1}{2} \lambda \tag{26'}$$

an, und die Bezeichnungen (11), (14) und (22) werden auch zu

$$\cos \lambda = \frac{P}{\xi} \sin \xi + \cos \xi, \quad \lambda = \lambda', \quad R = P, \quad \varepsilon = \frac{\xi \sin \lambda}{\sin \xi \sqrt{p^2 - \xi^2} - P}. \tag{27}$$

Quadriert man nun (26), (26') und setzt man statt der λ ihre Werte aus (27), so wird

$$\xi^2 - P^2 - 2P\xi \operatorname{ctg} \xi = (\sqrt{q^2 - \xi^2} - P)^2 \operatorname{ctg}^2 \frac{n+1}{2} \lambda \tag{28}$$

$$\xi^2 - P^2 - 2P\xi \operatorname{ctg} \xi = (\sqrt{q^2 - \xi^2} - P)^2 \operatorname{tg}^2 \frac{n+1}{2} \lambda. \tag{28'}$$

In der Fig. 3 ist die linke (dicke Kurve) und die rechte (feine Kurve) Seite der Gleichungen (28) und (28') graphisch dargestellt; dabei ist $P = \frac{1}{2}\pi$, $a = 2{,}2 \cdot 10^{-8}$ cm und $U = 16$ Volt angenommen worden[1]) Die Kreuzpunkte beider Kurven geben uns die möglichen Werte für ξ.

Hier müssen wir zwei Fälle unterscheiden, je nachdem λ eine reelle oder imaginäre (komplexe) Größe ist[2]).

Da aus (28) und (28') zu ersehen ist, daß im ersten Falle beide Seiten dieser Gleichungen positiv, und im zweiten negativ sind, so befinden sich in jeder „erlaubten Energiezone" $(2n + 1)$[3]) Eigenwerte (Niveaus, die Penney erhalten hat), und in der „verbotenen Energiezone" sind deren nur zwei vorhanden.

Die zwei letzteren Eigenwerte entsprechen, wie weiter gezeigt werden soll, den Oberflächenniveaus von Tamm. Dabei entstehen aber im endlichen

---

[1]) Solche Wahl für P, a und U (in grober Annäherung) entspricht etwa dem Gitter von NaCl. — [2]) Für ein unbegrenztes Gitter finden Kronig und Penney, daß die Eigenwerte nur bei einem reellen Werte von λ erhalten werden können. Dabei bilden sie „erlaubte Energiezonen", zwischen denen sich „verbotene Energiezonen" befinden, die einem imaginären λ entsprechen. Penney setzte voraus, daß dieser Schluß auch zum endlichen Kristall gehöre; deswegen war er, obwohl er zur Bestimmung der Eigenwerte Gleichungen (26) und (26') erhielt, unter solchen Bedingungen nicht imstande, alle möglichen Niveaus zu finden. — [3]) Hierbei ist die folgende Bemerkung von Kronig und Penney, l. c., in Betracht gezogen worden: ist $n\pi \leqq \xi \leqq (n+1)\pi$, so wird für reelle λ $n\pi \leqq \lambda \leqq (n+1)\pi$.

Kristall statt des einen Niveaus, welches Tamm für das nur von einer Seite begrenzte Kristallgitter erhielt, zwei benachbarte Niveaus.

Aus (17), (20), (20′), (24) und (24′) kann man die diesen Eigenwerten zugehörigen Eigenfunktionen bestimmen:

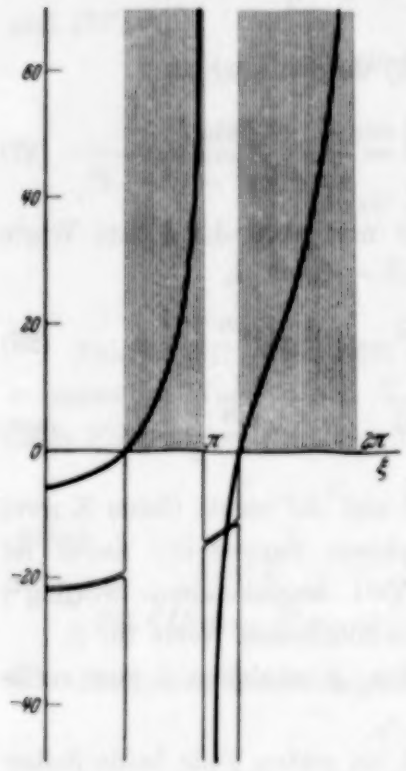


Fig. 3.

$$\psi_k^{(a)} = \frac{D}{\sin\xi \cdot \cos\dfrac{n\lambda + \lambda_1}{2}}$$

$$\cdot \left\{ \cos\left(\frac{n\lambda - \lambda'}{2} - k\lambda\right) \sin\alpha\, x_k \right.$$

$$\left. + \cos\left(\frac{n\lambda + \lambda_1}{2} - k\lambda\right) \sin\alpha\,(a - x_k) \right\} \quad (29)$$

(für $\varepsilon = \varepsilon_1$)

und

$$\psi_k^a = \frac{D}{\sin\xi \cdot \sin\dfrac{n\lambda + \lambda'}{2}}$$

$$\cdot \left\{ \sin\left(\frac{n\lambda - \lambda'}{2} - k\lambda\right) \sin\alpha\, x_k \right.$$

$$\left. + \sin\left(\frac{n\lambda + \lambda'}{2} - k\lambda\right) \sin\alpha\,(a - x_k) \right\} \quad (29')$$

(für $\varepsilon = \varepsilon_2$).

Ist λ eine imaginäre (komplexe) Größe, so nehmen Gleichungen (29) und (29′) die einfachere Form

$$\psi_k^a = \frac{D}{\sin\xi}$$

$$\left\{ \left[e^{-k\lambda - \lambda'} \pm e^{(k-n)\lambda} \right] \sin\alpha\, x_k + \left[e^{-k\lambda} \pm e^{(k-n)x - x'} \right] \sin\alpha\,(a - x_k) \right. \quad (30)$$

an, wobei das +-Zeichen in den eckigen Klammern der Gleichung (30) und das —-Zeichen der Gleichung (29′) entsprechen soll.

Die Amplitude D kann durch Normierung der Wellenfunktion ψ gemäß der Formel

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi|^2 \, d\tau = 1 \quad (31)$$

gefunden werden.

Um die Abhängigkeit der Wellenfunktion ψ von x besser untersuchen zu können, betrachten wir wieder den Kronig- und Penneyschen Grenzfall und schreiben dabei (29) und (29′) in der Form

$$\psi = \frac{D}{\cos\frac{n+1}{2}\lambda}\cos\left(\frac{n+1}{2}\lambda - \frac{x}{a}\lambda\right) \quad \text{für } \varepsilon = \varepsilon_1 \tag{32}$$

und

$$\psi = \frac{D}{\sin\frac{n+1}{2}\lambda}\sin\left(\frac{n+1}{2}\lambda - \frac{x}{a}\lambda\right) \quad \text{für } \varepsilon = \varepsilon_2. \tag{32′}$$ [1])

Indem wir die Werte von ψ aus (32), (19) und (19′) in (31) einsetzen, erhalten wir leicht:

$$D^2\left[\frac{2}{\gamma} + \frac{l}{2\cos^2\frac{n+1}{2}\lambda} + \frac{l\,\mathrm{tg}\frac{n+1}{2}\lambda}{n\lambda}\right] = 1. \tag{33}$$

Hat λ reelle Werte, so kann man das erste und dritte Glied in den Klammern weglassen. Dann ist

$$D = \sqrt{\frac{2}{l}}\cos\frac{n+1}{2}\lambda. \tag{34}$$

Wir könnten auf ähnliche Weise für (32′) bestimmen

$$D = \sqrt{\frac{2}{l}}\sin\frac{n+1}{2}\lambda. \tag{34′}$$

Hat aber λ die imaginären Werte, so erhalten wir, indem wir das zweite Glied fortlassen:

$$D = \sqrt{\frac{2\gamma n\lambda}{2n\lambda+\gamma}}. \tag{35}$$

Führen wir ferner in (32) und (32′) diese Werte von D ein, so nimmt die Wellenfunktion ψ die folgende Form an:

$$\psi = \sqrt{\frac{2}{l}}\cos\left(\frac{n+1}{2}\lambda - \frac{x}{a}\lambda\right) \text{ (bei } \varepsilon = \varepsilon_1) \tag{36}$$

$$\psi = \sqrt{\frac{2}{l}}\sin\left(\frac{n+1}{2}\lambda - \frac{x}{a}\lambda\right) \text{ (bei } \varepsilon = \varepsilon_2) \tag{36′}$$

[1]) Die Gleichungen (32) und (32′) geben uns nur den allgemeinen Charakter der Veränderung der diesem Grenzfall entsprechenden Wellenfunktion ψ an.

für erlaubte Energiezonen und

$$\psi = \sqrt{\frac{2\gamma n\lambda}{2n\lambda+\gamma}}\left[e^{-\frac{x}{a}\lambda} + e^{\frac{x}{a}\lambda-(n+1)\lambda}\right] \quad (\text{bei } \varepsilon = \varepsilon_1) \qquad (37)$$

$$\psi = \sqrt{\frac{2\gamma n\lambda}{2n\lambda+\gamma}}\left[e^{-\frac{x}{a}\lambda} - e^{\frac{x}{a}\lambda-(n+1)\lambda}\right] \quad (\text{bei } \varepsilon = \varepsilon_2) \qquad (37')$$

für Oberflächenniveaus.

Die Gleichungen (36), (37) sind in Fig. 4a und (36′), (37′) in Fig. 4b graphisch dargestellt, wobei Kurve *1* dem reellen und Kurve *2* dem imaginären λ entsprechen soll.

Da, wie aus diesen Abbildungen folgt, die dem imaginären λ entsprechenden Eigenfunktionen ψ beiderseits der Grenzfläche exponential abfallen, so beziehen sich die Eigenwerte bei diesem Werte von λ auf Tammsche Oberflächenniveaus.

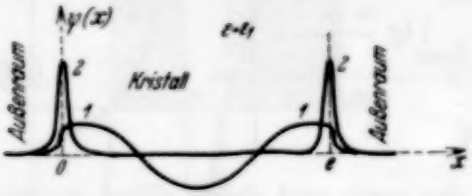


Fig. 4a.

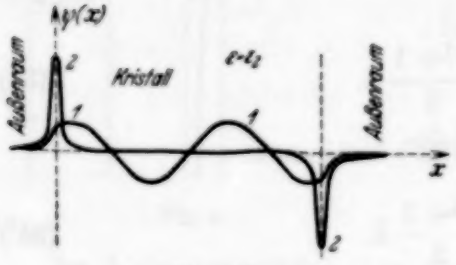


Fig. 4b.

Aus der Fig. 3 und den Gleichungen (19) können wir für diese Niveaus

$$\lambda = 0{,}45 \quad \text{und} \quad E = 5{,}29 \text{ Volt} \qquad (38)$$

bestimmen.

§ 3. Einfluß der Lockerstelle im Kristall auf die Elektronenniveaus. Nach den Untersuchungen von Kalabuchow und Fischelew[1]) häufen sich die eine negative Raumladung bei der Polarisation des NaCl-Kristall bildenden Elektronen auf bestimmten diskreten Energieniveaus an. Letztere liegen gemäß den Berechnungen der erwähnten Forscher um 4,28 Volt unter dem Potential des Außenraumes.

Denselben Wert der Bindungsenergie solcher Elektronen erhielt schon früher Tartakowsky[2]) (bei einer direkten Messung). Außerdem zeigen seine späteren Untersuchungen[3]), daß die Elektronen bei der Polarisation sich an der Kristalloberfläche anhäufen.

Deswegen liegt es nahe, die genannten Niveaus für die Oberflächenniveaus von Tamm zu halten.

---

[1]) N. Kalabuchow u. B. Fischelew, ZS. f. Phys. **75**, 282, 1932. — [2]) P. Tartakowsky, ebenda **58**, 394, 1929. — [3]) P. Tartakowsky, ebenda **66**, 830, 1930.

Allein dieser Voraussetzung widerspricht die Tatsache, daß die Tiefe der oberflächlichen Polarisationsladung im Kristall weit die des Eindringens der sich auf Tammschen Niveaus befindlichen Elektronen übertreffen muß.

Dann ist vielleicht nach der Voraussetzung von Tartakowsky[1]) das Entstehen dieser Niveaus durch die im Kristall vorkommenden Lockerstellen zu erklären.

Demgemäß wird hier der Einfluß einer Lockerstelle auf die Elektronenniveaus untersucht.

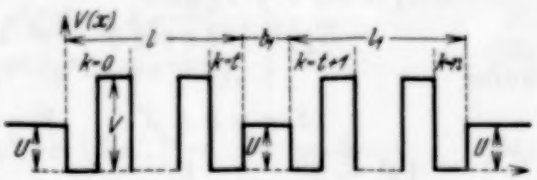


Fig. 5.

Es befinde sich die Lockerstelle zwischen der t-ten und der $t+1$-ten Mulde (Fig. 5); ihr Potential sei dem des Außenraumes gleich; wir bezeichnen die Breite der Lockerstelle durch b_1, wobei b_1 die verschiedensten Werte von 10^{-5} cm bis ∞ annehmen kann.

Die Wellenfunktion ψ hat nach (3) folgende Form für Gittermulden

$$\psi_k^a = A_k \sin \alpha x_k + B_k \sin \alpha (a - x_k), \tag{39}$$

wobei wir auf Grund (17) schreiben können

$$\left.\begin{aligned} A_k &= E_1' \cos (k\lambda + \lambda') + E_1 \sin (k\lambda + \lambda'), \\ B_k &= E_1' \cos k\lambda + E_1 \sin k\lambda \\ &\text{bei } k \leqq t \end{aligned}\right\} \tag{40}$$

und

$$\left.\begin{aligned} A_k &= E_2' \cos (n-k)\lambda + E_2 \sin (n-k)\lambda, \\ B_k &= E_2' \cos [(n-k)\lambda + \lambda'] + E_2 \sin [(n-k)\lambda + \lambda'] \\ &\text{bei } k > t. \end{aligned}\right\} \tag{40'}$$

Die Randbedingungen $\psi = 0$ für $x = \pm \infty$ und die Stetigkeitsbedingungen von ψ und $\partial\psi/\partial x$ an den Kristalloberflächen ergeben

$$E_1' = \varepsilon E_1; \qquad E_2' = \varepsilon E_2, \tag{41}$$

wobei die Größe ε durch die Formel (22) bestimmt ist.

Man erhält ferner aus den Stetigkeitsbedingungen von ψ und $\partial\psi/\partial x$ an den Grenzen der Lockerstelle $x = tc + a$ und $x = tc + a + b_1$:

$$B_{t+1} = A_t \left(\mathfrak{Cof}\, s_1 + \frac{\alpha}{\gamma} \operatorname{ctg} \xi\, \mathfrak{Sin}\, s_1 \right) - B_t \frac{\alpha}{\gamma} \frac{\mathfrak{Sin}\, s_1}{\sin \xi} \tag{42}$$

$$A_t = B_{t+1} \left(\mathfrak{Cof}\, s_1 + \frac{\alpha}{\gamma} \operatorname{ctg} \xi \cdot \mathfrak{Sin}\, s_1 \right) - A_{t+1} \frac{\alpha}{\gamma} \frac{\mathfrak{Sin}\, s_1}{\sin \xi} \tag{42'}$$

mit

$$s_1 = b_1 \mathfrak{S}. \tag{43}$$

[1]) P. Tartakowsky, ZS. f. Phys. **90**, 504, 1934.

Setzen wir (40) und (40′) in diese Gleichungen ein, so haben wir

$$2\eta E_2(\varepsilon \operatorname{ctg}\delta' + 1)\sin\delta' = \varepsilon_1[1 + 2\varepsilon\operatorname{ctg}\delta - \varepsilon^2 + 2\eta_1^2(1 + \varepsilon\operatorname{ctg}\delta)]\sin\delta \tag{44}$$

$$2\eta E_1(\varepsilon \operatorname{ctg}\delta + 1)\sin\delta = E_2[1 + 2\varepsilon\operatorname{ctg}\delta' - \varepsilon^2 + 2\eta_1^2(1 + \varepsilon\operatorname{ctg}\delta')]\sin\delta', \tag{44'}$$

wobei

$$\delta = n\lambda + \lambda'; \qquad \delta' = (n - t - 1)\lambda + \lambda'$$

$$\eta = \frac{\sqrt{q^2 - \xi^2}}{2(\sqrt{q^2 - \xi^2} - R)} \cdot \frac{1}{\sin s_1} \text{ und } \eta_1^2 = \frac{\sqrt{q^2 - \xi^2}}{2(\sqrt{q^2 - \xi^2} - R)} \cdot (\operatorname{ctg} s_1 - 1). \tag{45}$$

Da der Mindestwert von $b_1 \simeq 10^{-5}$ cm ist, so finden wir für unser Gitter ($U = 16$ Volt), daß die Größenordnung von s_1 nicht weniger als 10^3 beträgt. Dann wird

$$\mathfrak{Sin}\, s_1 = \frac{s_1}{2}, \quad \mathfrak{Ctg}\, s_1 = 1 + 2e^{-s_1} \tag{46}$$

und die Bezeichnungen (45) nehmen die einfachere Form

$$\eta = \frac{\sqrt{q^2 - \xi^2}}{(\sqrt{q_1 - \xi_2} - R)} e^{-s_1}, \quad \eta_1^2 = \frac{\sqrt{q^2 - \xi^2}}{\sqrt{q^2 - \xi^2}} - R \tag{47}$$

an, wobei die Größen η und η_1 die Ordnung e^{-s_1} haben.

Wir erhalten aus den Lösbarkeitsbedingungen (44) und (44′) Gleichungen zur Bestimmung der Eigenwerte unseres Problems:

$$\{1 + 2\varepsilon\operatorname{ctg}\delta - \varepsilon^2 + 2\eta_1^2(1 + \varepsilon\operatorname{ctg}\delta)\}\{1 + 2\varepsilon\operatorname{ctg}\delta_1 - \varepsilon^2 + 2\eta_1^2(1 + \varepsilon\operatorname{ctg}\delta_1)\} = 4\eta^2(\varepsilon\operatorname{ctg}\delta + 1)(\varepsilon\operatorname{ctg}\delta_1 + 1). \tag{48}$$

Wir müssen bei der Auflösung (48) wieder zwei Fälle unterscheiden, je nachdem λ eine imaginäre oder reelle Größe ist.

Im ersten Falle (λ ist eine imaginäre Größe) kann man annehmen, daß

$$\left.\begin{aligned} \sin\delta &= i\frac{e^{\delta}}{2}, \quad \sin\delta_1 = i\frac{e^{\delta_1}}{2}, \\ \operatorname{ctg}\delta &= i(1 + 2e^{-2\delta}), \quad \operatorname{ctg}\delta_1 = i(1 + 2e^{-2\delta_1}), \end{aligned}\right\} \tag{49}$$

und setzen wir zur Abkürzung

$$y = \varepsilon i + 1, \tag{50}$$

so erhalten wir statt (44) und (44′)

$$\left.\begin{aligned} 2\eta\varepsilon_2 e^{\delta_1} y &= \varepsilon_1 e^{\delta}\{y^2 + 4(y - 1)e^{-2\delta} + 2\eta_1^2 y\}, \\ 2\eta\varepsilon_1 e^{\delta} y &= \varepsilon_2 e^{\delta}\{y^2 + 4(y - 1)e^{-2\delta_1} + 2\eta_1^2 y\}, \end{aligned}\right\} \tag{51}$$

und statt (48)

$$\{y^2 + 4(y - 1)e^{-2\delta_1} + 2\eta_1^2 y\}\{y^2 + 4(y - 1)e^{-2\delta} + 2\eta_1^2 y\} = 4\eta^2 y^2. \tag{52}$$

Wie wir aus (52) ersehen, kann die Ordnung von y nicht niedriger als die von η_2 sein, wobei η_2 die bedeutendste von den Größen $2e^{-2\delta}$, $2e^{-2\delta_1}$ und 2η ist. Demgemäß haben wir unter Beschränkung nur auf Glieder der niedrigsten Ordnung, statt (51)

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_2 \cdot 2\eta e^{\delta_1} y &= \varepsilon_1 e^{\delta}(y^2 - 4e^{-2\delta}), \\ \varepsilon_1 \cdot 2\eta e^{\delta} y &= \varepsilon_2 e^{\delta_1}(y^2 - 4e^{-2\delta_1}), \end{aligned}\right\} \tag{53}$$

und statt (52)

$$y^4 - 4y^2(e^{-2\delta} + e^{-2\delta_1} + \eta^2) + 16e^{-2\delta}\cdot e^{-2\delta_1} = 0, \tag{54}$$

oder

$$y^2 = 2\{e^{-2\delta} + e^{-2\delta_1} + \eta^2 \pm \sqrt{(e^{-2\delta} + e^{-2\delta_1} + \eta^2)^2 - 4e^{-2\delta}\cdot e^{-2\delta_1}}. \tag{55}$$

Um die Größen $e^{-2\delta}$, $e^{-2\delta_1}$ und $e^{-\varepsilon_1}$[1]) numerisch abzuschätzen, betrachten wir wieder den Grenzfall von Kronig und Penney, für welchen wir, nach einer früheren Voraussetzung

$$\left.\begin{aligned} \delta &\simeq l \cdot 10^8 \\ \delta_1 &\simeq l_1 \cdot 10^8 \\ \varepsilon_1 &\simeq b_1 \cdot 10^8 \end{aligned}\right\} \tag{56}$$

erhalten können, wo l und l_1 die Entfernungen der Lockerstelle von der linken und der rechten Kristalloberfläche bedeuten.

Den Wert von y berechnen wir aus (52) nur in der ersten Annäherung, die gemäß (55) von dem Verhältnis der Größen $e^{-2\delta}$, $e^{-2\delta_1}$ und $e^{-\varepsilon_1}$ abhängt, wobei zu unterscheiden ist

a) wenn $e^{-\varepsilon_1} \ll e^{-2\delta_1}$ und $e^{-\varepsilon_1} \ll e^{-2\delta}$ ist; d. h. die Breite der Lockerstelle b_1 die Längen l und l_1 übertrifft (z. B. wenn die beiden Kristallteile voneinander weit entfernt sind), so erhalten wir aus (53) und (54), indem wir η^2 in diesen Gleichungen vernachlässigen,

$$\left.\begin{aligned} y_{1,2} &= \pm 2e^{-\delta}, \quad \varepsilon_2 = 0, \quad \varepsilon_1 = \text{beliebiger Größe}, \\ y_{3,4} &= \pm 2e^{-\delta_1}, \quad \varepsilon_1 = 0, \quad \varepsilon_2 = \quad ,, \quad ,, \end{aligned}\right\} \tag{57}$$

a′) Ist $e^{-2\delta_1} \ll e^{-\varepsilon_1} \ll e^{-2\delta}$, d. h. wird $l_1 > b_1 > l$ (z. B. befindet sich die Lockerstelle in der Nähe der linken Oberfläche des Kristalls), so haben wir nach der Reihenentwicklung der Wurzeln von Gleichung (55) und mit Rücksicht auf $(e^{-2\delta} + e^{-2\delta_1} + \eta^2)^2 \gg 4e^{-2\delta}\cdot e^{-2\delta_1}$:

$$y^2 = 2\left[e^{-2\delta} + e^{-2\delta_1} + \eta^2 \pm \left(e^{-2\delta} + e^{-2\delta_1} + \eta^2 - \frac{2e^{-2\delta}\cdot e^{-2\delta_1}}{e^{-2\delta} + e^{-2\delta_1} + \eta^2}\right)\right]. \tag{58}$$

Aus (58) und (53) erhalten wir ferner in der ersten Annäherung

$$\left.\begin{aligned} y_{1,2} &= \pm 2e^{-\delta}, \quad \varepsilon_2 = 0, \quad \varepsilon_1 = \text{beliebiger Größe}, \\ y_{3,4} &= \pm 2e^{-\delta_1}, \quad \varepsilon_1 = 0, \quad \varepsilon_2 = \quad ,, \quad ,, \end{aligned}\right\} \tag{59}$$

[1]) Anstatt des Wertes η nehmen wir die Größe $e^{-\varepsilon_1}$ an, welche die Ordnung von η hat.

d. h. dieser Fall ist analog dem von a unter Beschränkung nur auf Glieder der niedrigsten Ordnung.

b) Gilt $e^{-s_1} \gg e^{-\delta}$ und $e^{-s_1} \gg e^{-\delta_1}$, d. h. ist die Breite der Lockerstelle b_1 geringer als die Entfernungen l und l_1, so erhalten wir auf ähnliche Weise

$$\left.\begin{aligned} y_{1,2} &= \pm 2\eta, & \varepsilon_2 e^{\delta_1} &= \pm \varepsilon_1 e^{\delta}, \\ y_{3,4} &= \pm \frac{2 e^{-\delta} \cdot e^{-\delta_1}}{\eta}, & \varepsilon_2 &= \pm \varepsilon_1. \end{aligned}\right| \qquad (60)$$

Ferner kann man nach (40), (39) die diesen Lösungen zugehörigen Eigenfunktionen ψ und aus den Normierungsbedingungen (31) die Amplitude E_1 bestimmen.

Der allgemeine Charakter der Veränderung von ψ nach absoluter Größe ist in Fig. 6a (Fall a und a') und in Fig. 6b (Fall b) graphisch dar-

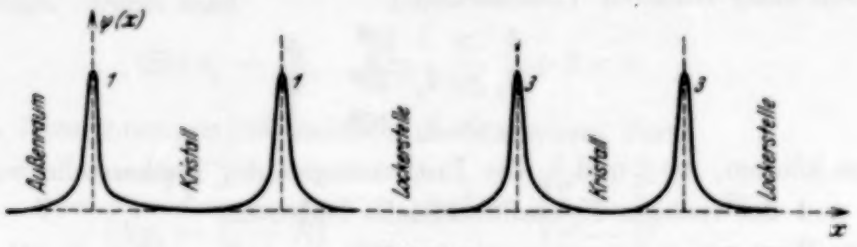


Fig. 6a.

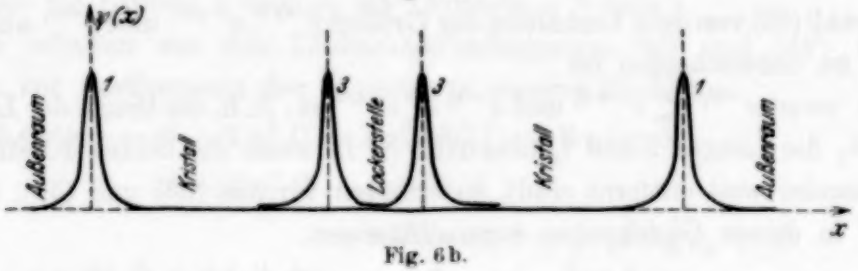


Fig. 6b.

gestellt, wobei die Kurven 1 und 3 den Wurzeln $y = y_{1,2}$ und $y = y_{3,4}$ entsprechen.

Aus diesen Kurven folgt, ebenso wie aus (58), (59) und (60), daß die Lockerstellen im Kristall die Erscheinung von neuen Niveaus hervorrufen, durch die das Elektron nicht nur mit der Kristalloberfläche, sondern auch mit der Lockerstelle verbunden werden kann.

Das Energieniveau der Lockerstelle kann dasselbe sein, wie das Oberflächenniveau[1]) (Fall a und a') oder nahe daran liegen (Fall b).

Meistens findet man eine Lockerstelle in der Nähe der Kristalloberfläche (z. B. können sie beim Schleifen entstehen) und nach dieser Theorie können sich darin Elektronen anhäufen, welche eine Polarisationsladung bilden.

[1]) Aus (24), (24′) und (50) können wir leicht finden, daß für die Oberflächenniveaus $y = \pm 2 e^{-\delta}$.

Auf diese Weise scheint sich wohl die Voraussetzung von Tartakowsky (siehe den Anfang dieses Paragraphen) über die Anhäufung einer Polarisationsladung in der Nähe der Oberfläche zu rechtfertigen.

Außerdem bestätigt auch diese Theorie die Ergebnisse der Versuche von Kalabuchow und Fischelew (l. c.), nach denen die eine Polarisationsladung bildenden Elektronen sich an bestimmten diskreten Energieniveaus befinden.

Im zweiten Falle (λ ist eine reelle Größe) beschränken wir uns darauf, daß die Lockerstelle sich in der Mitte des Kristalls befindet (wobei $\delta = \delta_1$). Dann nimmt (48) eine einfachere Form

$$\varepsilon^2 - 2\,\varepsilon\,(1 \pm \eta)\,\operatorname{ctg}\delta - 1 - 2\,\eta = 0 \tag{61}$$

an, mit den Lösungen:

$$\varepsilon_1 = (1 \pm \eta)\,\operatorname{ctg}\frac{\delta}{2} \text{ und } \varepsilon_2 = -(1 \pm \eta)\,\operatorname{tg}\frac{\delta}{2}, \tag{62}$$

wo wir die Größe η^2 vernachlässigt haben.

Aus (44) und (44′) erhalten wir die folgenden Beziehungen zwischen E_1 und E_2:

$$E_1 = E_2 \qquad \text{für } \varepsilon = \varepsilon_1 \tag{63}$$

und

$$E_1 = -E_2 \quad \text{für } \varepsilon = \varepsilon_2. \tag{63'}$$

Setzen wir diese Werte in (40) ein und ziehen wir die Stetigkeitsbedingungen von ψ und $\partial\psi/\partial x$ an den Kristalloberflächen in Betracht, so folgt für den linken Teil des Kristalls:

$$\psi_k' = \frac{D}{\sin\xi\cdot\cos\dfrac{t\lambda-\lambda'}{2}}\left\{\left[\cos\left(\frac{t\lambda-\lambda'}{2}-k\lambda\right)\right.\right.$$
$$\left.\mp\eta\sin\frac{t\lambda+\lambda'}{2}\sin(k\lambda+\lambda')\right\}\sin\alpha\,x_k+\left[\cos\left(\frac{t\lambda+\lambda'}{2}-k\lambda\right)$$
$$\left.\mp\eta\sin\frac{t\lambda+\lambda'}{2}\sin k\lambda\right]\sin\alpha\,(a-x_k)\Big\} \tag{64}$$

bei $\varepsilon = \varepsilon_1$ und

$$\psi_k'' = \frac{D}{\sin\xi\cdot\sin\dfrac{t\lambda+\lambda'}{2}}\left\{\left[\sin\left(\frac{t\lambda-\lambda'}{2}-k\lambda\right)\right.\right.$$
$$\left.\pm\eta\cos\frac{t\lambda+\lambda'}{2}\sin(k\lambda+\lambda')\right\}\sin\alpha\,x_k+\left[\sin\left(\frac{t\lambda+\lambda'}{2}-k\lambda\right)$$
$$\left.\pm\eta\cos\frac{t\lambda+\lambda'}{2}\sin k\lambda\right]\sin\alpha\,(a-x_k)\Big\} \tag{64'}$$

bei $\varepsilon = \varepsilon_2$.

Für den rechten Teil würden wir dieselben Werte der Funktionen ψ mit dem Vorzeichen + bei $\varepsilon = \varepsilon_1$ oder bei $\varepsilon = \varepsilon_2$ erhalten.

Vergleichen wir (62) mit (24), (24′) und (64), (64′) mit (29), (29′), so ersehen wir daraus, daß der Einfluß der Lockerstelle auf die in den erlaubten Zonen liegenden Niveaus sich zu einer Spaltung dieser Energieniveaus, ebenso wie der ihnen entsprechenden Funktion ψ, reduziert.

§ 4. Das Eindringen der Elektronen in den Kristall. Die Untersuchung der Oberflächenbeladung der NaCl-Kristalle durch Elektronenbeschießung führt zu der Schlußfolgerung, daß dabei die Elektronen sich auf demselben Energieniveau anhäufen, wie auch im Falle der Polarisation bei lichtelektrischer Leitung[1]). In diesem Paragraphen wird die Wahrscheinlichkeit des Eindringens der Elektronen in den Kristall in Abhängigkeit von ihrer Energie untersucht. Der Einfachheit halber nehmen wir dabei an, daß durch das äußere Feld die Potentialenergie U des Außenraumes in einem Punkte x_0 sprungartig bis zu einer gewissen Konstante U_1 herabgesetzt wird, und bei $x = l$ (der Grenze des Kristalls) das Potential unendlich wird (Fig. 7).

Fig. 7.

Solche Vereinfachung entspricht der Annahme, daß die Elektronen sich bis zum Kristall ohne Beschleunigung bewegen und nicht durch den Kristall hindurchdringen. Augenscheinlich kann diese Annahme die Ergebnisse wenig ändern, die Rechnung wird aber viel einfacher gemacht.

Damit die Elektronen sich im Außenraum gleichmäßig bewegen und im Kristall sich nach der Beendigung des Beschießens aufhalten können, müssen wir annehmen, daß $U_1 < E < U$ ist.

Dann hat die Wellenfunktion ψ folgende Form:

$$\psi_1 = D_1 e^{i\alpha_1(x-x_0)} + D_2 e^{-i\alpha_1(x-x_0)} \quad (\text{bei } x \leqq -x_0), \tag{65}$$

$$\psi_2 = C_1 e^{\beta_1 x} + C_2 e^{-\beta_1 x} \quad (\text{bei } -x_0 \leqq x \leqq 0,) \tag{65'}$$

$$\psi_3 = A_k \sin x_k + B_k \sin \alpha\,(a - x_k) \quad (\text{bei } 0 \leqq x \leqq l), \tag{65''}$$

wobei:

$$\alpha_1^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - U_1), \quad \beta_1^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2}(U - E), \tag{66}$$

und die Koeffizienten A_k und B_k mit ε_1 und ε_1' durch Gleichungen (16) verknüpft sind.

---

[1]) P. Tartakowsky, ZS. f. Phys. **58**, 394, 1929; B. Fischelew, Phys. ZS. d. Sow.-Union **5**, 435, 1934; L. Reverdatto **90**, 512, 1934.

Da das Potential bei $x = l$ gleich Unendlich ist, so wird

$$\psi(l) = 0,$$

und aus dieser Bedingung bestimmen wir

$$\varepsilon_1 = -\varepsilon_1' \operatorname{ctg} \delta \tag{67}$$

mit

$$\delta = n\lambda + \lambda',$$

oder nach (65″) und (16)

$$\psi_3 = E_1' \{[\cos(k\lambda + \lambda') - \operatorname{ctg}\delta \sin(k\lambda + \lambda')] \sin \alpha x_k + [\cos k\lambda - \operatorname{ctg}\delta \sin k\lambda] \sin \alpha (a - x_k)\}. \tag{68}$$

Alsdann haben wir aus den Stetigkeitsbedingungen von ψ und $\partial\psi/\partial x$ bei $x = -x_0$ und $x = 0$:

$$E_1' = 4 D_1 \frac{\frac{\beta_1}{\alpha}}{e^{-s_2}\left(1-\frac{\beta_1}{\alpha_1}i\right)\left[\left(\frac{\beta_1}{\alpha}+R\right)\sin\xi - \operatorname{ctg}\delta\sin\lambda'\right] + e^{s_2}\left(1+\frac{\beta_1}{\alpha_1}i\right)\left[\left(\frac{\beta_1}{\alpha}-R\right)\sin\xi + \operatorname{ctg}\delta\sin\lambda'\right]}, \tag{69}$$

wo $s_2 = x_0\beta$ und der Wert von R in Gleichung (22) gegeben ist.

Aus Formel (39) folgt, daß für eine beliebige Energie

$$E_1' \cong D_1 e^{-s_2} \tag{70}$$

ist, d. h. die Amplitude der durchgelaufenen Welle stark abfällt[1]).

Als Ausnahme erscheint der Fall, wenn

$$\left(\frac{\beta_1}{\alpha} - R\right)\sin\xi + \operatorname{ctg}\delta \sin\lambda' = 0. \tag{71}$$

Dann tritt ein starkes Anwachsen der Amplitude der durchgelaufenen Welle auf:

$$E_1' = D_1 e^{s_2}. \tag{72}$$

Da, wie man leicht beweisen kann, die Relation (71) auch eine Gleichung für die Bestimmung der Elektronenenergie im Kristall ist, so können wir die Gleichung (71) Resonanzbedingung nennen.

Entspricht dabei die Energie der Elektronen den in der Leitungszone liegenden Niveaus, so pflanzen sich erstere im Kristall fort. Gleicht sie aber der Energie der Oberflächenniveaus, so müssen sich die Elektronen an die Kristalloberfläche heften[2]).

---

[1]) Dabei setzt man voraus, daß $s_2 \gg 1$ ist. — [2]) Ig. Tamm, l. c., hat auch vorausgesetzt, daß die Elektronen an die Oberflächenniveaus gelangen, zwar nur wegen der unelastischen Stöße an dem Kristall. Eine solche Voraussetzung schließt aber natürlich diese Theorie nicht aus.

Da für Oberflächenniveaus ctg $\delta = i$ ist, so haben wir in diesem Falle statt (65''):

$$\psi_3 = E_1' [e^{-k\lambda} \sin \alpha (a - x_k) + e^{-(k\lambda + \lambda')} \sin \alpha x_k],$$

oder nach (72):

$$\psi_3 = D_1 [e^{s_2 - k\lambda} \sin \alpha (a - x_k) + e^{s_2 - k\lambda - \lambda'} \sin \alpha x_k]. \quad (73)$$

Nehmen wir ferner an, daß ψ noch bei $\psi = D_1 e^{-1}$ einen merklichen Wert hat, so können wir die effektive Tiefe des Eindringens der diese Energie besitzenden Elektronen finden

$$x_{eff} = \frac{(s_2 + 1) c}{\lambda}. \quad (74)$$

Man merke sich, daß Formel (74) nur vorsichtig zu gebrauchen ist, da letztere nur für ein ideales Kristallmodell (d. h. ohne Lockerstellen) gilt und dabei die Energie der fallenden Elektronen genau der Energie des Oberflächneniveaus entsprechen soll.

§ 5. Der Übergang der Elektronen von Oberflächenniveaus auf Leitungsniveaus. Beleuchtet man den röntgenisierten NaCl-Kristall mit Licht einer monochromatischen Lichtquelle, so erreicht der im Kristall wirkende lichtelektrische Strom sein Maximum bei der Wellenlänge 465 mμ[1]).

Wie bekannt, entspricht dies Maximum dem Übergang der Elektronen von den Niveaus der Na-Atome in die Leitungszone. Wird aber der Kristall mit Elektronen beschossen, so erscheint außer diesem Maximum noch ein anderes[2]). Das Erscheinen des zweiten Maximums wird mit einem Übergang der Elektronen von einem bestimmten diskreten Niveau, worauf sie durch Beschießung des Kristalls gelangt sind, in die Leitungszone erklärt. (Nach § 4 können die Niveaus der Oberflächen wie auch die der Lockerstellen als diese diskreten Niveaus gelten.)

Hier wird die Übergangswahrscheinlichkeit für Elektronen unter der Wirkung des Lichtes von den Oberflächenniveaus in die Leitungszone berechnet.

Mittels der Diracschen[3]) Variation der Konstanten läßt sich die Übergangswahrscheinlichkeit von einem Energieniveau E_l auf ein anderes Niveau E_m leicht bestimmen:

$$\frac{\mathrm{d} |C_m(t)^2|}{\mathrm{d}\, t} = \frac{\pi^2}{h_2} I^2 |x_{ml}|^2 E_\nu^2 \,^4). \quad (75)$$

Obwohl obige Formel beim Integrieren nach allen Längen der Lichtwellen erhalten worden ist, entspricht, praktisch genommen, diese Wahr-

[1]) Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **32**, 103, 1925. — [2]) B. Fischelew, l. c. — [3]) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **112**, 661, 1926. — [4]) J. Frenkel, „Die Wellenmechanik", S. 202. Leningrad 1933.

scheinlichkeit der Lichtfrequenz $\nu = \nu_{ml} = \frac{E_m - E_l}{h}$, da erstere bei dieser Bedingung ein recht scharfes Maximum hat.

Deswegen bedeutet E_ν die Amplitude der elektrischen Schwingungen bei der Frequenz ν_{ml} und das Matrixelement ist

$$x_{ml} = \int_{-\infty}^{+\infty} x\, \psi_m^*\, \psi_l \, \mathrm{d}x. \tag{76}$$

Dies Integral läßt sich vereinfachen, wenn wir statt x_{ml} den Impuls

$$p_{ml} = \frac{h}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m^* \frac{\partial \psi_l}{\partial x} \, \mathrm{d}x \tag{76'}$$

mittels der bekannten Beziehung

$$2\pi m i \nu_{ml} x_{ml} = p_{ml} \tag{76''}$$

einführen.

Dann erhält (76) die folgende Gestalt:

$$x_{ml} = -\frac{h}{2\pi^2 m \nu_{ml}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m^* \frac{\partial \psi_l}{\partial x} \, \mathrm{d}x. \tag{77}$$

Setzt man in (77) statt ψ_m[1]) und ψ_l ihre allgemeinen Lösungen ein, welche nach (3) und (3′) die Form $\psi = A \sin(2x + \varphi)$ (bei $E > V$) und $\psi = A' \mathfrak{Sin}(\beta x + \varphi')$ (bei $E < V$) annehmen können, so ergibt sich

$$\int \psi_m \frac{\partial \psi_l}{\partial x} = \frac{h \cdot \psi_m' \psi_l'}{8\pi^2 m \nu_{ml}} + \frac{\alpha_l^2 h}{8\pi^2 m \nu_{ml}} \psi_m \psi_l \tag{77'}$$

für $E > V$ und

$$\int \psi_m \frac{\partial \psi_l}{\partial x} = \frac{h \psi_m' \psi_l'}{8\pi^2 m \nu_{ml}} + \frac{\beta_l^2 h}{8\pi^2 m \nu_{ml}} \psi_m \psi_l \tag{77''}$$

für $E < V$.

Indem wir das Integral $\int_{+\infty}^{+\infty} \psi_m \frac{\partial \psi_l}{\partial x} \, \mathrm{d}x$ in die Summe der Integrale nach einzelnen Teilen, in denen das Potential sich nicht verändert, zerlegen, ist aus (70′) und (77″) leicht zu finden, daß

$$x_{ml} = \frac{D_m' D_l' - D_m D_l}{4\pi^2 m \nu_{ml}^2} U - \frac{V}{4\pi^2 m \nu_{ml}^2} \left\{ \sum_{k=0}^{k=n-1} \psi_m(kc + a)\, \psi_l(kc + a) - \sum_{k=1}^{k=n} \psi_m(kc)\, \psi_l(kc) \right\}, \tag{78}$$

wobei die Werte für D und D' nach (19) und (19′) angegeben sind.

[1]) Aus (29) und (29′) folgt, daß $\psi_m^* = \psi_m$.

Wie wir aus (29) und (29′) ersehen, ist

$$\psi(kc + a) = \psi(n - k)c,\ D = D' \text{ für } \varepsilon = \varepsilon_1$$

und

$$\psi(kc + a) = -\psi(n - k)c,\ D = -D' \text{ für } \varepsilon = \varepsilon_2.$$

Entsprechen deswegen beide Niveaus gleichzeitig $\varepsilon = \varepsilon_1$ oder $\varepsilon = \varepsilon_2$, so wird

$$x_{ml} = 0 \tag{79}$$

und man erhält ein Niveau bei $\varepsilon = \varepsilon_1$ und das andere bei $\varepsilon = \varepsilon_2$, dann gilt:

$$x_{ml} = -\frac{D_m D_l U}{2\pi^2 m v_{ml}^2} - \frac{V}{2\pi^2 m v_{ml}^2} \sum_{k=0}^{n=1} \psi_m(kc + a)\psi_l(kc + a). \tag{80}$$

Daher kann ein Elektron von einem Niveau auf ein solches übergehen, welches zu einem anderen ε gehört.

Auf diese Weise nehmen die möglichen Übergänge im eindimensionalen endlichen Kristall von einem Niveau auf das andere bedeutend zu, im Vergleich mit den möglichen Übergängen in einem unendlichen eindimensionalen Modell, in welchem solche Übergänge nur dann erlaubt sind, wenn $a(\alpha_m - \alpha_l)$ gleich einem ganzen Vielfachen von 2π[1]) ist.

Berechnen wir die Wahrscheinlichkeit des Überganges vom Oberflächenniveau l auf das in der Leitungszone liegende Niveau m, so vermindert sich ψ_l sehr schnell mit der Entfernung von der Kristalloberfläche, und daher kann die Summe in (80) vernachlässigt werden.

Tragen wir alsdann in (75) anstatt x_{ml} seine Größe aus (70) und statt D und D' ihre annähernden Werte aus (34) und (35) ein, so erhalten wir endgültig

$$\frac{\mathrm{d}[C_m(t)]^2}{\mathrm{d}t} = \frac{\gamma n \lambda_m}{2n\lambda_m + \gamma} \cdot \frac{2}{l} \cos^2 \frac{n+1}{2} \lambda_l \frac{e^2 E_v U^2}{4\pi^2 m^2 h^2 \nu^4}. \tag{81}$$

So häufen sich wegen des Beschießens die Elektronen auf den Oberflächenniveaus an (siehe § 5) und bei Lichtwirkung von der Frequenz $\nu_{ml} = \frac{E_m - E_l}{h}$ gehen sie in die Leitungszone über und vergrößern damit den lichtelektrischen Strom.

Dies Ergebnis liefert eine qualitative Deutung der Untersuchungen von Fischelew (siehe Anfang dieses Paragraphen).

§ 6. Versuch einer Verallgemeinerung auf den dreidimensionalen Fall. Wir können unsere Methode zur Bestimmung der Eigenfunktionen und

[1]) R. de L. Kronig u. W. G. Penney, l. c. S. 505.

der Eigenwerte des eindimensionalen Problems auf einen dreidimensionalen Fall leicht verallgemeinern, indem wir das von Kronig und Penney[1]) vorgeschlagene Modell des dreidimensionalen Kristalls annehmen.

Diesem Modell nach ist die Potentialenergie des sich im Kristall befindenden Elektrons

$$V = V_1(x) + V_2(y) + V_3(z)^2), \tag{82}$$

wobei $V_1(x)$, $V_2(y)$ und $V_3(z)$ bzw. Perioden c_1, c_2 und c_3 haben und durch rechtwinklige Zacken dargestellt werden können (vgl. Fig. 1).

Da wir dabei

$$\psi = \psi_1(x) \cdot \psi_2(y) \cdot \psi_3(z) \tag{83}$$

annehmen können, so zerlegt sich die Wellengleichung in die Summe dreier unabhängiger Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}^2\psi_1}{\mathrm{d}x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_1 - V_1)\,\psi_1 &= 0, \\ \frac{\mathrm{d}^2\psi_2}{\mathrm{d}y^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_2 - V_2)\,\psi_2 &= 0, \\ \frac{\mathrm{d}^2\psi_3}{\mathrm{d}z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_3 - V_3)\,\psi_3 &= 0, \end{aligned}\right\} \tag{84}$$

wobei die Gesamtenergie

$$E = E_1 + E_2 + E_3 \tag{85}$$

ist.

Die Lösung einer jeden Gleichung (84) nimmt alsdann eine den Formeln (17) analoge Form an, welche wir leicht in die Gestalt:

$$\psi_1(x) = e^{-i\lambda_1 \frac{x}{a_1}} U_1(x) + e^{-i\lambda_1 \frac{x}{a}} \overline{U_1(x)} \tag{86}$$

bringen, wobei:

$$\left.\begin{aligned} U_1(x) &= \frac{1}{2} e^{i\lambda_1\left(k_1 - \frac{x}{a_1}\right)} \cdot (\varepsilon_1' - i\varepsilon_1)\left[e^{i\lambda_1}\sin\alpha_1 x_k + \sin\alpha_1 (a_1 - x_k)\right] \\ \overline{U_1(x)} &= \frac{1}{2} e^{-i\lambda_1\left(k_1 - \frac{x}{a_1}\right)} \cdot (\varepsilon_1' - i\varepsilon_1)\left[e^{i\lambda_1}\sin\alpha_1 x_k + \sin\alpha_1 (a_1 - x_k)\right]^3), \end{aligned}\right\} \tag{87}$$

und das Zeichen 1 angibt, daß die erwähnten Größen sich auf die Koordinate x beziehen.

---

[1]) l. c., S. 508. — [2]) Freilich wird hier eine solche Möglichkeit der Zerlegung des Potentials in drei unabhängige Teile nicht völlig aufgeklärt. — [3]) Die Funktion $\overline{U}_1(x)$ ist also eine komplex konjugierte Größe von $U_1(x)$.

Für ψ_2 bzw. ψ_3 erhalten wir augenscheinlich analoge Ausdrücke, nur daß wir die sich auf sie (d. h. auf y und z) beziehenden Größen mit den Zeigern 2 bzw. 3 angeben.

Deswegen ist nach (83) die allgemeine Lösung für ψ:

$$\psi = [e^{i\lambda_1 \frac{x}{a_1}} U_1(x) + e^{-i\lambda_1 \frac{x}{a_1}} \overline{U_1(x)}] \cdot [e^{i\lambda_2 \frac{y}{a_2}} U_2(y) + e^{-i\lambda_2 \frac{y}{a_1}} \overline{U_2(y)}] \cdot [e^{\lambda_3 \frac{z}{a_3}} U_3(z) + e^{-i\lambda_3 \frac{z}{a_3}} \overline{U_3(z)}], \tag{88}$$

welche sich von der von Kronig und Penney für einen unbegrenzten Kristall erhaltenen Lösung (sowie von der Blochschen Lösung) dadurch unterscheidet, daß außer dem von ihnen für die Funktion ψ

$$\psi = U_1(x)\, U_2(y)\, U_3(z)\, e^{i\left(\lambda_1 \frac{x}{a_1} + \lambda_2 \frac{y}{a_2} + \lambda_3 \frac{z}{a_3}\right)}$$

angegebenen Ausdruck, welcher der Fortpflanzung der ψ-Welle in einer gewissen Richtung entspricht, eine Reihe von neuen Gliedern erscheint.

Das Erscheinen solcher Glieder kann man durch Reflexion der ψ-Wellen von der Kristalloberfläche erklären.

Die willkürlichen Konstanten E_1', E_1, E_2' usw. in (88) und die Eigenwerte der Gleichung (84) sind aus den Randbedingungen zu bestimmen.

Nehmen wir z. B. einen Kristall, welcher die Form eines rechtwinkligen Parallelepipeds hat, und halten wir das Potential des Außenraumes für unendlich (d. h. ist hier ψ gleich Null), so haben wir aus (88) zur Bestimmung der Eigenwerte

$$\left.\begin{aligned} n_1\lambda_1 + \lambda_1' &= 2\pi r_1 \\ n_2\lambda_2 + \lambda_2' &= 2\pi r_2 \\ n_3\lambda_3 + \lambda_3' &= 2\pi r_3, \end{aligned}\right\} \tag{89}$$

wobei r_1, r_2 und r_3 ganze Zahlen (oder 0) sind.

Dann nehmen die Eigenfunktionen nach (88) folgende Form an:

$$\begin{aligned} \psi = D\,[&\sin(k_1\lambda_1 + \lambda_1')\cdot \sin\alpha_1 x_{k_1} \\ &+ \sin k_1\lambda_1 \sin\alpha\,(a_1 - x_{k_1})]\cdot[\sin(k_2\lambda_2 + \lambda_1')\sin\alpha_2 y_{k_2} \\ &+ \sin k_2\lambda_2 \sin\alpha_2\,(a_2 - y_{k_2})][\sin(k_3\lambda_3 + \lambda_3')\sin\alpha_3 z_{k_3} \\ &+ \sin k_3\lambda_3 \sin\alpha_3\,(a_3 - z_{k_3})]. \end{aligned} \tag{90}$$

Die Amplitude D in (90) kann aus der Normierungsbedingung

$$\int |\psi|^2 \,\mathrm{d}\tau = 1$$

bestimmt werden. Dabei erstreckt sich dies Integral über den ganzen Kristall.

Den für ψ erhaltenen Ausdruck (90) kann man als Erscheinung stehender ψ-Wellen im Kristall deuten.

Wollten wir die möglichen Elektronenniveaus, falls das Potential des Außenraumes endlich ist, oder, wenn der Kristall eine Lockerstelle hat, im dreidimensionalen Problem bestimmen, so würde das zu sehr komplizierten Berechnungen führen.

Deswegen beschränke man sich bei solchen Aufgaben nur auf den eindimensionalen Fall.

Zusammenfassung.

1. Der allgemeine Ausdruck der Funktion ψ bei der Bewegung des Elektrons in einem eindimensionalen Kristallmodell kann durch Anwendung der Differenzengleichungen auf die Stetigkeitsbedingungen von ψ und $\partial\psi/\partial x$ erhalten werden.

2. Die Begrenzung des eindimensionalen Modells von beiden Seiten mit einem Potential endlicher Höhe und unendlicher Länge (das Gittermodell von Penney) und auch das Vorhandensein einer Lockerstelle im Kristall führt zur Bildung diskreter Niveaus (Niveaus von Tamm) in verbotenen Zonen, welche das Elektron entweder mit der Oberfläche oder mit der Lockerstelle verbinden.

3. Die Bildung der Polarisationsladung im Kristall, ebenso wie die beim Beschießen entstehenden Oberflächenladungen, kann man durch Verknüpfung der Elektronen auf obigen diskreten Niveaus erklären.

4. Unter Wirkung äußerer anregender Faktoren (z. B. Licht) kann das Elektron nur von Niveaus, die $\varepsilon = \varepsilon_1$ entsprechen, auf Niveaus, die $\varepsilon = \varepsilon_2$ entsprechen, übergehen und umgekehrt. Dieser Umstand vergrößert erheblich die Zahl der möglichen Übergänge, die von Kronig und Penney für unbegrenzte Gitter erhalten worden ist.

Zum Schluß halte ich es für meine Pflicht, Herrn Prof. P. Tartakowsky für das vorgeschlagene Thema, die Leitung und eine Reihe wertvoller Hinweise bei der Ausführung vorliegender Arbeit herzlich zu danken.

Tomsk, Sibirisches Phys.-Techn. Inst., Theoret. Abteilung, April 1934.

Über die Berechnung der äußeren Austrittsarbeit W_a aus der Kompressibilität.

Von **Hans Bomke** in Berlin.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Juli 1934.)

Es wird gezeigt, daß eine einfache Beziehung zwischen der Größe der äußeren Austrittsarbeit W_a und der Kompressibilität der Metalle besteht. Eine diesbezügliche Formel, die eine gute, quantitative Darstellung der äußeren Austrittsarbeit für alle Metalle gibt, wird angegeben. In Verbindung mit einer anderen, bereits früher angegebenen Formel für W_a ergibt sich aus der neuaufgefundenen Beziehung sodann auch eine Formel zur Berechnung der Kompressibilität aus einfachen Materialkonstanten. Es erweist sich dabei, daß die seinerzeit von Rother und Bomke anläßlich einer rationellen Darstellung der äußeren Austrittsarbeit vorgenommene Einteilung der Metalle in zwei unterschiedliche Gruppen eine grundsätzliche Bedeutung hat und sich auch in den mechanischen Eigenschaften der Metalle auswirkt. Auf Grund der aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten kann die eindeutige Zuordnung der verschiedenen Metalle zu den beiden Gruppen auch in den Fällen durchgeführt werden, in denen früher eine Entscheidung nicht möglich war.

In einer früheren Arbeit[1]) wurde von Rother und dem Verfasser eine Formel zur Berechnung der äußeren Austrittsarbeit W_a aus einfachen Größen mitgeteilt. Es erwies sich dabei als notwendig, die Reihe der Metalle in zwei Gruppen einzuteilen, die sich hinsichtlich der in der damals abgeleiteten Formel auftretenden Multiplikationskonstante unterscheiden. Auf diese Weise ergaben sich für die Austrittsarbeit W_a die beiden Formeln

$$W_a = 12{,}6\left(\frac{D}{M}\cdot z\right)^{1/3}, \tag{a}$$

$$W_a = 16{,}3\left(\frac{D}{M}\cdot z\right)^{1/3}, \tag{b}$$

worin D die Dichte, M das Atomgewicht und z die maximale Wertigkeit des in Frage stehenden Metalls bedeutete. In einer weiteren Arbeit[2]) ist die Bedeutung dieser Einteilung der Metalle in zwei unterschiedliche Gruppen eingehender diskutiert worden und der Versuch gemacht worden, dieses Verhalten durch die Annahme eines verschiedenen Wertes z' der Anzahl der freien Leitungselektronen für die beiden Gruppen zu deuten. Wenngleich dieser Befund so in gewisser Weise plausibel gemacht werden konnte, blieb es doch sehr unbefriedigend, daß dieses unterschiedliche Verhalten

[1]) F. Rother u. H. Bomke, ZS. f. Phys. **86**, 231, 1933. — [2]) F. Rother u. H. Bomke, ebenda **87**, 806, 1934.

der Metalle allein auf die Austrittsarbeit beschränkt sein und sich nicht auch in anderen Eigenschaften äußern sollte. Es kam ferner hinzu, daß bei der erwähnten Einteilung der Metalle in zwei Gruppen in einer Reihe von Fällen die Zuordnung nicht eindeutig durchgeführt werden konnte, da oftmals die äußere Austrittsarbeit W_a aus den hierfür bisher allein verwendbaren photoelektrischen und glühelektrischen Bestimmungen der normalen Austrittsarbeit φ nicht mit genügender Genauigkeit ermittelt werden kann. Rother und der Verfasser hatten auf Grund des bekannten Verhaltens benachbarter Metalle, deren Zuordnung eindeutig feststand, in solchen Fällen durch Analogiebetrachtung die Zuordnung zu den beiden Gruppen ebenfalls durchzuführen versucht, doch konnte von vornherein von diesem Vorgehen keine große Beweiskraft für die Richtigkeit der so erfolgten Zuordnung erwartet werden. Es erschien daher von grundsätzlicher Bedeutung, nach einem exakten, formelmäßig darstellbaren Zuordnungskriterium zu suchen, das auch in den Fällen, in denen die äußere Austrittsarbeit nicht aus experimentellen Messungen wenigstens angenähert vorher ermittelt werden kann, eine einwandfreie Berechnung dieser Größe gestattet. Die Lösung dieser Aufgabe schien zudem von besonderer Bedeutung, da neben den, meistens aber recht ungenauen experimentellen Methoden, die alle auf eine Bestimmung der normalen Austrittsarbeit φ hinauslaufen, nur die indirekte Berechnungsmethode mittels der zur Rede stehenden Formel zu einer Ermittlung der äußeren Austrittsarbeit W_a benutzt werden kann[1]).

Prinzipiell ist es möglich, auf wellenmechanischer Grundlage eine rein theoretische Berechnung der äußeren Austrittsarbeit durchzuführen. Da nämlich die äußere Austrittsarbeit zugleich den Mittelwert für das innere Potential darstellt[2]), so würde eine derartige Berechnung auf die Ermittlung des mittleren inneren Potentials für die verschiedenen Metalle hinausgehen. Wenngleich diese Aufgabe heute prinzipiell gelöst ist, so ergeben sich doch bei einer numerischen Auswertung der diesbezüglichen Formeln, in der Hauptsache wegen der nur angenähert durchführbaren Abschätzung des Beitrags der in den verschiedenen Schalen gebundenen Atomelektronen zum inneren Potential, Schwierigkeiten, die eine Durchrechnung für die verschiedenen Metalle bisher verhinderten. Eine Durchrechnung für einen konkreten Fall ist meines Wissens bisher nur für Nickel in einer Arbeit von Bethe[3]) ausgeführt worden.

---

[1]) F. Rother u. H. Bomke, ZS. f. Phys. **87**, 806, 1934. — [2]) W. E. Laschkarew, ebenda **86**, 797, 1933. — [3]) H. Bethe, Naturwissensch. **15**. 787, 1927; Ann. d. Phys. **87**, 55, 1928.

Bei der geschilderten Lage mußte man daher versuchen, auf Grund allgemeiner Überlegungen einen empirischen Weg aufzufinden, der eine genaue Ermittlung der äußeren Austrittsarbeit aus experimentell bequem meßbaren Größen gestattet. Demzufolge galt es zunächst, Eigenschaften der Metalle zu ermitteln, die eine einfache Beziehung zur äußeren Austrittsarbeit erwarten lassen. J. I. Frenkel[1]) hat so anläßlich einer theoretischen Untersuchung über die Sublimationswärmen der Metalle auf Grund des Virialsatzes eine Beziehung zwischen normaler Austrittsarbeit φ und der Sublimationswärme Λ abgeleitet. Danach soll zwischen diesen beiden Größen der sehr einfache Zusammenhang

$$\varphi = \tfrac{1}{3} \cdot \Lambda$$

bestehen. Wie eine graphische Auftragung aller bekannten φ- und Λ-Werte jedoch zeigte, kann man allerhöchstens von einer angenäherten Gültigkeit einer solchen oder ähnlichen Formel sprechen, auf jeden Fall aber ist auf Grund dieser Überlegungen nicht eine Lösung der hier in Frage stehenden Aufgabe möglich. Ein eindeutiger und einfacher, eventuell durch eine empirische Formel darstellbarer Zusammenhang zwischen äußerer Austrittsarbeit W_a und der Sublimationswärme konnte nicht festgestellt werden. Auf Grund von Überlegungen im Zusammenhang mit der alten Schottkyschen Bildkraftvorstellung hat ferner J. F. Chittum[2]) eine Formel für die normale Austrittsarbeit φ aufgestellt, nach der diese Größe vom Atomvolumen und vom Kompressibilitätsmodul abhängen soll. In dieser von Chittum aufgestellten Formel

$$\varphi = C\left(\frac{K \cdot M}{D}\right)^{1/3}$$

bedeutet K den Kompressibilitätsmodul, M das Atomgewicht, D die Dichte und C eine Multiplikationskonstante. Wie schon aus den von Chittum gegebenen Zahlenbeispielen hervorhegt und wie auch die eingehende Nachprüfung dieser Formel an einem sehr großen Zahlenmaterial jetzt ergab, ist diese Formel nicht geeignet, eine genügende Darstellung der beobachteten φ-Werte zu geben. Auch der Versuch, durch eine der Chittumschen Formel analoge Beziehung vielleicht die einen Teilbetrag der normalen Austrittsarbeit φ darstellende äußere Austrittsarbeit auszudrücken, gelang nicht.

---

[1]) J. I. Frenkel, ZS. f. Phys. **80**, 415, 1933. — [2]) J. F. Chittum, Journ. phys. chem. **38**, 79, 1934.

Nach Sommerfeld-Fermi hat man sich vorzustellen, daß die Leitungselektronen im Innern eines Metalls unter einem sehr hohen Druck stehen. Dieser sogenannte Nullpunktsdruck der Metallelektronen wird durch die elektrischen Wandkräfte an der Metalloberfläche kompensiert, für die eben die äußere Austrittsarbeit W_a ein Maß ist. Es war daher die Vermutung naheliegend, daß zwischen diesen Kräften, d. h. also, der äußeren Austrittsarbeit und dem durch die Kompressibilität gemessenen Widerstands eines Metalls gegen eine elastische Volumenänderung, ein einfacher gesetzmäßiger Zusammenhang bestehen muß, einfacher wahrscheinlich noch, als in den Betrachtungen von Chittum angenommen

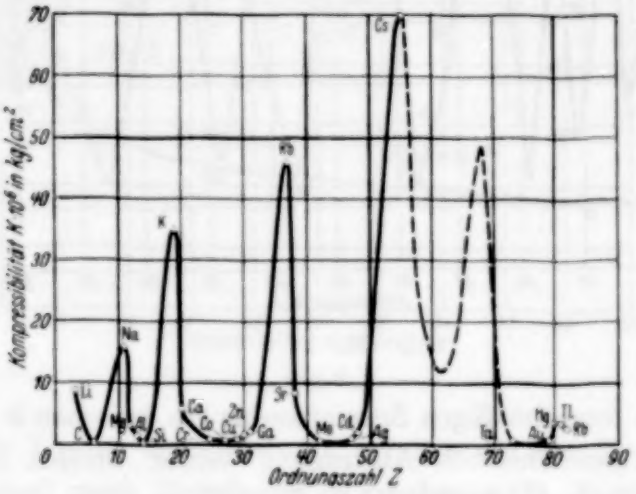


Fig. 1.

worden war. Eine derartige einfache Beziehung wird auch durch die Betrachtung der Abhängigkeit der Kompressibilität k von der Ordnungszahl Z der betreffenden Metalle wahrscheinlich gemacht. Fig. 1 zeigt diese Darstellung; die dazu benutzten Werte für die Kompressibilität wurden dem Tabellenwerk von Landolt-Börnstein[1]) entnommen. In der Fig. 2 ist sodann die äußere Austrittsarbeit W_a in ebenderselben Weise als Funktion von Z aufgetragen. Die Werte von W_a wurden aus der früher gegebenen Formel errechnet. In einigen Fällen wurde dabei eine gegenüber den früheren Angaben abweichende Zuordnung zu den beiden Gruppen vorgenommen, die sich auf Grund der in dieser Untersuchung erhaltenen Resultate als notwendig erwies. Das in beiden Kurven gestrichelt gezeichnete Kurvenstück entspricht dem Gebiet der seltenen Erden, von denen entsprechende Meßdaten nicht vorliegen und das daher auf Grund

[1]) Landolt-Börnstein, 5. Aufl., 1927, 1. Ergänzungsband.

der noch zu besprechenden aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten nachträglich extrapoliert wurde.

Man erkennt aus den beiden Kurven sogleich die vollkommene Parallelität in dem periodischen Verlauf beider Größen. Es fällt auch sofort auf, daß die Maxima in der Kurve für die Kompressibilität stets zugleich Minima für die W_a Werte sind, und umgekehrt. Aus einer zur

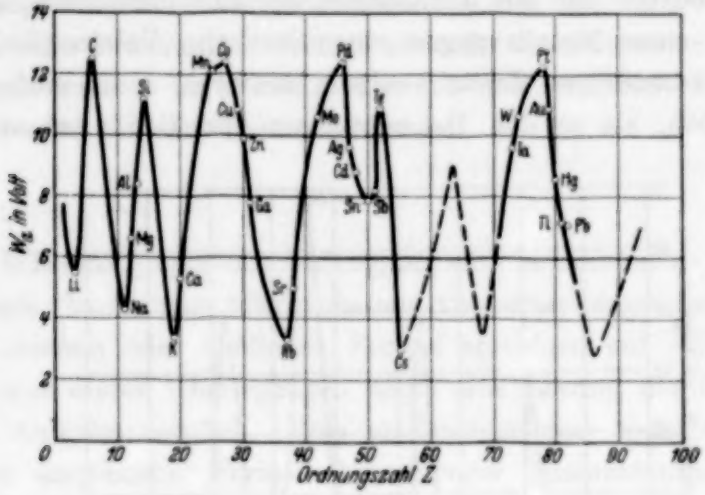


Fig. 2.

Ermittlung des formelmäßigen Zusammenhanges zwischen k und W_a vorgenommenen logarithmischen Auftragung beider Größen gegeneinander ergab sich für diese Abhängigkeit die Formel

$$W_a = 0{,}30 \cdot k^{-1/4}, \tag{1}$$

worin W_a in Volt und k in kg/cm² zu messen ist.

Die dieser Formel entsprechende Kurve ist in der Fig. 3 angegeben. Wie die eingetragenen experimentell ermittelten Werte zeigen, ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit der Formel. Die äußere Austrittsarbeit kann also nunmehr auf Grund dieser Beziehung stets eindeutig aus den experimentell ermittelten Kompressibilitäten bestimmt werden. Die Formel Gleichung (1) liefert somit das gesuchte Kriterium für die Zuordnung der Metalle in die beiden Gruppen. In diesem Zusammenhang ist der Fall der Alkalien besonders von Interesse. Während Rother und Bomke[1]) die Alkalimetalle Cäsium, Rubidium und Kalium bereits richtig der Gruppe *a* zuordnen konnten, schienen beim Natrium und Lithium die allerdings ziemlich unsicheren experimentellen Werte der normalen Austrittsarbeit mehr für die Zuteilung dieser beiden Metalle zur Gruppe *b*

[1]) F. Rother u. H. Bomke, ZS. f. Phys. **86**, 231, 1933.

zu sprechen. Bei den in allem völlig ähnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften der fünf Alkalimetalle mußte ein derartiges unterschiedliches Verhalten in Bezug auf die äußere Austrittsarbeit naturgemäß sehr befremdend wirken[1]). Aus der jetzt aufgefundenen Beziehung Gleichung (1) ergibt sich nun, daß auch für Lithium und Natrium die Zuordnung zur Gruppe *a* zu erfolgen hat. Wie nämlich aus den in Fig. 3 eingetragenen

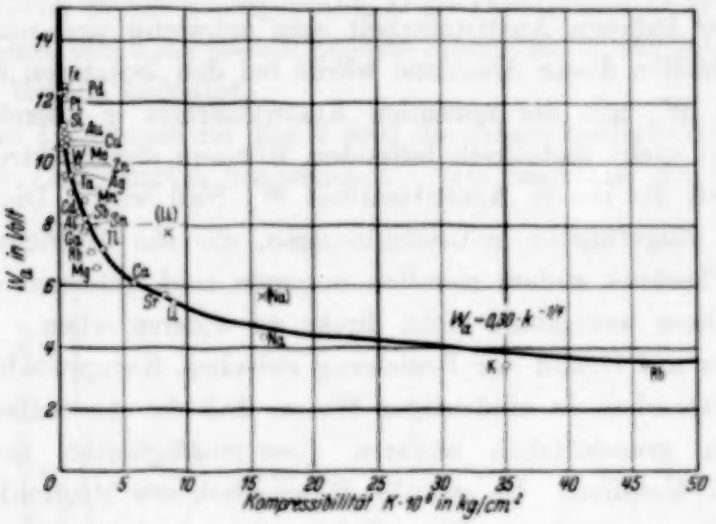


Fig. 3.

diesbezüglichen Werten ersichtlich ist, erfüllen die aus der seinerzeit angegebenen Formel nach Zuordnung *a* erhaltenen W_a-Werte die Formel auf das Beste, während die nach Zuordnung *b* sich ergebenden Werte (in Fig. 3 durch Kreuze gekennzeichnet) vollkommen aus der Kurve herausfallen. Auch in einigen anderen derartigen Fällen, in denen früher die richtige Zuordnung auf Grund der damals vorliegenden Befunde nicht durchgeführt werden konnte, ließ sich jetzt aus der Beziehung (1) zwischen äußerer Austrittsarbeit und Kompressibilität eine klare Entscheidung treffen. In der nachfolgenden Tabelle 1 sind alle Metalle aufgeführt, deren Zuordnung zu den beiden Gruppen nunmehr eindeutig feststeht. Auf Grund dieses Befundes können somit für diese Metalle die entsprechenden äußeren Austrittsarbeiten auch eindeutig aus den früher gegebenen beiden Formeln bestimmt werden.

Tabelle 1.

Gruppe a:	Al, Sb, Ba, Pb, Ca, Ce, Cs, Ga, Ge, In, K, Li, Mg, Mo, Na, Rb, Re, Sr, Ta, Th, Tl, Bi, W, Sn.
Gruppe b:	Cd, Co, Cr, Fe, Au, Ir, Cu, Mn, Ni, Pd, Pt, Hg, Rh, Ag, Si, Zn

[1]) A. Sommerfeld, Naturwissensch. **22**, 49, 1934.

Es muß hier nochmals betont werden, daß sämtliche vorstehenden Ausführungen naturgemäß nur das Verhalten der Metalle betreffen. Bezüglich der festen Isolatoren und Halbleiter war früher[1]) die Vermutung ausgesprochen worden, daß die damals aufgestellte Beziehung zwischen äußerer Austrittsarbeit, Atomvolumen und chemischer Wertigkeit auch für diese Stoffe gültig ist. Eine Nachprüfung dieser Annahme konnte jedoch nicht erfolgen, da gerade für die isolierenden Stoffe eine experimentelle Ermittlung der äußeren Austrittsarbeit sehr schwierig und unsicher ist. Bei einem Zutreffen dieser Annahme würde bei den Isolatoren die äußere Austrittsarbeit W_a mit der normalen Austrittsarbeit φ übereinstimmen müssen, da bei nicht metallisch leitenden Körpern der Elektronendruck und somit auch die innere Austrittsarbeit W_i Null wird. Die wenigen, an Isolatoren ausgeführten φ-Bestimmungen, die aus Gründen der experimentellen Technik zudem ziemlich ungenau sind, schienen einer derartigen Hypothese wenigstens nicht direkt zu widersprechen. Nunmehr zeigt sich aber auf Grund der Beziehung zwischen Kompressibilität und äußerer Austrittsarbeit in eindeutiger Weise, daß die Austrittsarbeit bei den Isolatoren grundsätzlich anderen Gesetzmäßigkeiten unterworfen ist als bei den Metallen. Es entfällt damit auch die Möglichkeit, etwa mittels der früher angegebenen Formel die äußere Austrittsarbeit und das innere Potential auch für nichtmetallische Stoffe zu bestimmen. Man muß aus diesen Tatsachen vielmehr schließen, daß die Kräfte, die den Zusammenhalt und die Eigenschaften eines Metallkristalls bedingen, ihrem Wesen nach anders geartet sind als die sonst in Atomgittern wirksamen van der Waalsschen und homöopolaren Bindungskräfte. Es ist naheliegend, die Ursache für diesen Unterschied zwischen Metallen und Nichtmetallen in den elektrostatischen Wechselwirkungskräften zwischen den Metallionen des Gitters und den freien Leitungselektronen zu suchen [vgl. z. B. eine alte diesbezügliche Theorie von Haber[2])]. Eine moderne theoretische Behandlung dieser Fragen scheint jedoch noch auszustehen.

Aus der Verbindung der gefundenen Beziehung (1) mit der früher für W_a aufgestellten Formel ergibt sich sodann zugleich eine Beziehung zwischen Kompressibilität und Atomvolumen und chemischer Wertigkeit der Metalle andererseits. Wegen der Einteilung der Metalle in die zwei erwähnten Gruppen erhält man für die Kompressibilität k, analog den

---

[1]) F. Rother und H. Bomke, ZS. f. Phys. **86**, 231, 1933. — [2]) F. Haber, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 1117, 1911; Berl. Ber. 1919, S. 506 und 990, Nr. 30.

entsprechenden Formeln für die äußere Austrittsarbeit, die durch die verschiedene Multiplikationskonstante sich unterscheidenden Ausdrücke

$$k = 3{,}2 \cdot 10^{-7} \cdot \left(\frac{D}{M} \cdot z\right)^{-4/3}, \tag{2a}$$

$$k = 1{,}0 \cdot 10^{-7} \cdot \left(\frac{D}{M} \cdot z\right)^{-4/3}, \tag{2b}$$

in denen wieder M das Atomgewicht, D die Dichte, also D/M das reziproke Atomvolumen, und z die jeweils höchste chemische Wertigkeit des in Frage stehenden Metalls bedeutet.

In dem Diagramm der Fig. 4 sind die diesen beiden Gleichungen entsprechenden Kurvenzüge eingetragen. Wie man aus den experimentell

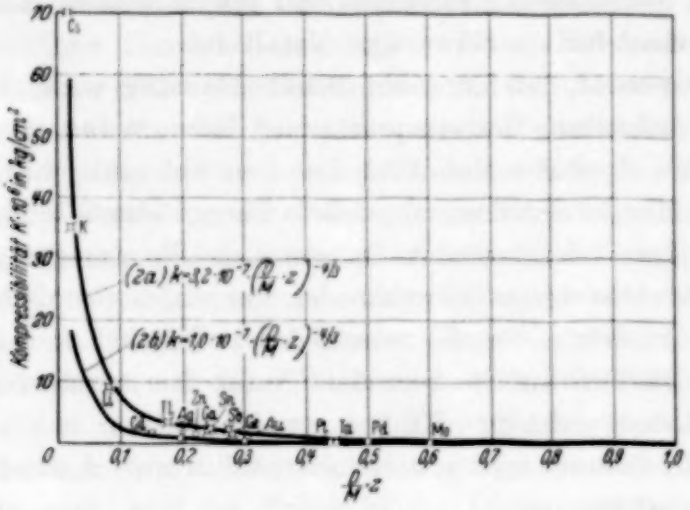


Fig. 4.

bekannten, ebenfalls eingetragenen Werten für die Kompressibilität der verschiedenen Metalle ersieht, ist die Darstellung der experimentellen Ergebnisse durch die Formeln Gleichung (2a) und (2b) durchaus quantitativ. Insbesondere wird durch diesen Befund in direkter Weise dargetan, daß die früher anläßlich der Darstellung der Austrittsarbeiten von Rother und Bomke vorgenommene Einteilung der Metalle in zwei in ihrem Verhalten unterschiedliche Gruppen tatsächlich von allgemeiner Bedeutung für die verschiedenen Eigenschaften der Metalle ist. In der Fig. 4 sind die Metalle der Gruppe *a* durch Kreuze eingetragen, die der Gruppe *b* durch Kreise. Wie man erkennt, liegen alle Metalle der Gruppe *a* hier auf der oberen Kurve, die Metalle der Gruppe *b* auf der unteren Kurve, gerade entgegengesetzt wie in dem früher[1]) für die W_a-Werte angegebenen

[1]) F. Rother u. H. Bomke, ZS. f. Phys. **86**, 231, 1933.

Diagramm. Dieses Verhalten ist naturgemäß bedingt durch die reziproke Abhängigkeit der beiden Größen W_a und k von dem Ausdruck $(D/M \cdot z)$, die sich auch in dem Auftreten des negativen Exponenten in der Formel Gleichung (1) ausdrückt.

Es soll hier bemerkt werden, daß bereits früher von J. J. Thomson[1]) auf Grund allgemeiner klassischer Vorstellungen ein Zusammenhang der Form

$$k = C \cdot \left(\frac{D}{M}\right)^{-4/3}$$

zwischen Kompressibilität und Atomvolumen abgeleitet worden ist. Wie sofort ersichtlich, ist diese Thomsonsche Beziehung inhaltlich identisch mit der oben gewonnenen Formel (2*a*) und (2b) und stellt den Spezialfall der neuen Formel für ein einwertiges Metall dar.

Es ist interessant, daß hier somit dieselbe Situation vorliegt wie seinerzeit bei der Aufstellung der entsprechenden Formeln für die Größe W_a, da die damals aufgestellte Beziehung eine von Schottky auf Grund der klassischen Bildkraftvorstellung abgeleitete Formel ebenfalls als Sonderfall für die einwertigen Metalle enthielt. Das somit als allgemein gültig erwiesene, früher nicht berücksichtigte Eingehen der maximalen chemischen Wertigkeit z in die Ausdrücke für die verschiedenen Eigenschaften der Metalle erscheint im Hinblick auf die besondere Natur der zwischen den Metallatomen des Gitters wirksamen Kräften von Bedeutung. In einer späteren Arbeit über die Gitterenergie von Metallkristallen wird dieser Befund eingehend diskutiert werden.

Berlin-Charlottenburg, im Juli 1934.

---

[1]) J. J. Thomson, The Electron. Philadelphia, J. B. Lippincott, 1923.

Pulverfiguren des magnetisierten Eisenkristalls.

(Zweite Mitteilung)

Von **Seiji Kaya** in Sapporo (Japan).

Mit 18 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juni 1934.)

Die frühere Arbeit des Verfassers über die Pulverfiguren des magnetisierten Eisenkristalls wird durch Beobachtungen an den Dodekaeder- und Oktaederflächen ergänzt. Die ganzen Erscheinungen laufen genau parallel mit der Verteilung der Elementargruppen in dem Magnetisierungszustand, bei dem die Pulverfigur aufgenommen ist.

§ 1. In meiner früheren Arbeit[1]) war nachgewiesen worden, daß die Pulverfiguren, die sich auf der Oberfläche des magnetisierten Eisenkristalls aus mit flüchtiger Flüssigkeit gemischtem feinen Eisenpulver nach dem Verdampfen dieser Flüssigkeit bilden, sich in vier Arten einteilen lassen können. Bei ganz schwacher Feldstärke, wo die Permeabilität des Kristalls ihren kleinen Anfangswert noch beibehält, bildet sich die Figur erster Art aus, in der die Verteilung des Pulvers ungeordnet ist. In dem zweiten Magnetisierungszustand des Kristalls, in dem die Permeabilität bis zum maximalen Wert mit der zunehmenden Feldstärke sehr rasch ansteigt, verteilt sich das Pulver in feine Linien, deren Abstand von der Größenordnung 0,01 mm ist und deren Richtung mit der Schnittlinie von Würfelflächen und der in Frage kommenden Kristallfläche übereinstimmt. Im dritten Zustand, in dem die Permeabilität mit der zunehmenden Feldstärke langsam abnimmt, wird das Pulver in den Linien zusammengezogen, die mit dem Schnitt der betrachteten Kristallfläche mit der dem Feld nahezu senkrechten Dodekaederfläche zusammenfallen. Im vierten Zustand, wo der Kristall bis zur Sättigung magnetisiert ist, treten gebrochene strichartige, zum Feld senkrechte Linien auf.

Da die obigen Beobachtungen hauptsächlich auf der Würfelfläche ausgeführt worden sind, war es uns erwünscht, die Untersuchungen auf die anderen Hauptebenen des Kristalls, z. B. Dodekaeder- und Oktaederflächen zu erweitern, weil der Magnetisierungsmechanismus in diesen Ebenen vielfach komplizierter als der in der Würfelfläche ist. In der vorliegenden Arbeit werden die an diesen Flächen erhaltenen Beobachtungsresultate beschrieben.

Die Kristallscheiben, deren Oberflächen mit der (110)- oder (111)-Ebene übereinstimmen, sind aus einem großen Kristallstab herausgeschnitten.

---

[1]) S. Kaya, ZS. f. Phys. **89**, 796, 1934.

Um den Einfluß der Kaltbearbeitung zu vermeiden, sind die Proben in Wasserstoffatmosphären bei 850° C acht Stunden lang erhitzt und nachher bis auf Zimmertemperatur langsam abgekühlt worden.

§ 2. Beobachtungen an der Dodekaederfläche. Wie nach der früheren Arbeit zu erwarten, treten auch auf dieser Ebene keine regelmäßigen Bilder in schwacher Feldstärke hervor. Wenn die Magnetisierung des Kristalls in das zweite Gebiet der Magnetisierungskurve hineinfällt, wird die Figur zweiter Art sichtbar. Es ist ganz merkwürdig, daß diese Figur sich erst ausbildet, wenn die Oberfläche nach sorgfältigem Polieren in gewissem Grade durch ein passendes Ätzungsmittel geätzt wird. R. C. French[1]) hat kürzlich mit Hilfe der Elektronen-Interferenzmethode bestätigt, daß die polierte Oberfläche des Metalls mit der dünnen Schicht der ganz feinen Polykristalle bedeckt ist. Er hat auch darauf hingewiesen, daß man durch geeignete Ätzung diese Schicht leicht beseitigen kann. Um diese Tatsache auch in dem vorliegenden Falle verständlich zu machen, habe ich in Fig. 1, 2 und 3 den Einfluß der Ätzdauer auf die Bildung der Figur gezeigt. Dabei ist die 5%ige alkoholische Pikrinsäure als Ätzmittel benutzt worden.

Es handelt sich nun um die Frage nach den auf die Linienrichtung ausgeübten Einflüssen der Polier- und Magnetisierungsrichtung vor und nach der Entmagnetisierung. Zur Erleichterung der Übersicht möge die folgende Tabelle zu Hilfe genommen werden.

Polierrichtung	Magnetisierungsrichtung	Linienrichtung	
		Vor der Entmagn.	Nach der Entmagn.
[001]	[001]	[001] + [110]	[110]
[001]	[110]	[110]	[110]
[001]	[111]	[110]	[110]
[110]	[111]	[110]	[110]
[110]	[001]	[110]	[110]
gleichmäßig poliert	[001]	[110]	[110]

Nach der Entmagnetisierung von hoher Feldstärke treten die Linien noch deutlicher hervor als die vor der Entmagnetisierung. Die Linienrichtung ist in allen Fällen parallel zur Digonalrichtung [110], in der die Würfelfläche (001) und die in Betracht kommende Dodekaederfläche $(1\bar{1}0)$ einander senkrecht schneiden. Kantenrichtung [001] ist auch die Schnittlinie von Würfelfläche (010) oder (100) mit der Dodekaederfläche $(1\bar{1}0)$, aber die Pulverlinien in dieser Richtung sind deswegen labil, weil der eingeschlossene Winkel zwischen diesen Flächen nicht $\pi/2$, sondern $\pi/4$ ist.

[1]) R. C. French, Proc. Roy. Soc. London (A) **140**, 637, 1933.

Der Linienabstand behält, wie schon aus der früheren Arbeit zu erwarten, seinen Wert 0,027 mm durch den ganzen Magnetisierungszustand bei.

Fragen wir nun weiter nach der Pulverfigur dritter Art in dieser Ebene, die die drei Hauptachsen [001], [110] und [111] enthält. In jeder dieser Achsen hat die Magnetisierungskurve eine bestimmte Gestalt. Wenn der Kristall nach der Kantenrichtung [001] magnetisiert wird, bleibt die Figur zweiter Art so lange erhalten, bis die Sättigung erreicht ist, und die Figur dritter Art tritt niemals hervor, weil in der Magnetisierungskurve das dritte Gebiet fehlt. Magnetisiert man nun den Kristall allmählich stärker nach der Digonalrichtung [110] so weit, daß sein Magnetisierungszustand in das dritte Gebiet hineinfällt, so werden sich die Linien dritter Art senkrecht zur Feldrichtung, d. h. parallel zur Kantenrichtung [001], die die Schnittlinie von den Dodekaederflächen $(1\bar{1}0)$ und (110) darstellt, auszubilden anfangen. In Fig. 4 bis Fig. 8 wird die Änderung der Linienbilder mit zunehmender Magnetisierungsintensität gezeigt. Dabei unterscheidet sich die Linienart in dieser Fläche $(1\bar{1}0)$ von der, die in der Würfelfläche auftritt, darin, daß sie einigermaßen unschärfer wird und im geeigneten Falle Dublettcharakter hat.

Was nun die Magnetisierung nach der Trigonalrichtung [111] anbelangt, so zeigen uns Fig. 9, 10 und 11 die Gestalt und die Richtungen der Linien bei verschiedener Magnetisierungsintensität. Wie aus den Figuren ersichtlich ist, laufen gebrochene feine Linien senkrecht zur Feldrichtung, d. h., sie laufen nach der $[11\bar{2}]$-Richtung, in der die Oktaederfläche (111) und die untersuchte Fläche $(1\bar{1}0)$ einander senkrecht schneiden. Aus dieser Erscheinung sehen wir, daß, wenn es sich um die Häufung der bei der Magnetisierung hervorgerufenen mikroskopischen Spannung handelt, nicht nur die Dodekaederfläche, sondern auch die Oktaederfläche eine Rolle spielt, je nachdem die Digonal- oder die Trigonalachse die Magnetisierungsrichtung darstellt. Oder noch weiter eingehend ist verständlich, daß die gleichförmig in den zwei bzw. drei Kantenrichtungen, welche der Feldrichtung benachbart sind, verteilten elementaren Gruppen bei ihrer Drehung nach der Feldrichtung eine gewisse elastische Spannung hervorrufen, die sich in der Dodekaeder- bzw. Oktaederfläche häuft. Wir wollen im folgenden die ersteren Linien die Digonallinien und die letzteren die Trigonallinien nennen.

Gehen wir nun weiter auf die Frage der Pulverfiguren ein, deren Magnetisierungsfeld zwischen Trigonal- und Digonalrichtung liegt, so zeigen Fig. 12, 13 und 14 die Bilder, die entstehen, wenn das Feld um 23°

von der Digonalrichtung abweicht. Was die Änderung der Pulverlinien mit der Magnetisierungsintensität in diesen Bildern betrifft, so sieht man die gemischte Struktur der Digonal- und Trigonallinien dort vorherrschen, und zwar, daß bei der schwachen Magnetisierung die Trigonallinien die anderen übertreffen, und bei der starken Magnetisierung der entgegengesetzte Fall eintritt. Dies Resultat stimmt mit der Folgerung der früheren Untersuchungen von K. Honda und dem Verfasser[1]) überein, daß bei der Dodekaederfläche des Eisenkristalls die Abweichung zwischen der Magnetisierungs- und der Feldrichtung, wenn das Feld die oben erwähnte Richtung einnimmt, nach der Seite der Digonalrichtung um so mehr auftritt, je stärker die Magnetisierungsintensität ist. (In der Tat beginnt diese Abweichung von einer gewissen Intensität an wieder abzunehmen, bei der sich aber schon die Pulverfigur vierter Art ausbildet.) Oder mit anderen Worten, die Vermehrung der Digonallinien bei zunehmender Magnetisierung bedeutet die Vermehrung der Zahl der Elementargruppen, die nach den dieser Digonalachse am meisten benachbarten beiden Kantenrichtungen magnetisiert sind.

Ein ganz ähnlicher Vorgang tritt auch in dem Falle ein, wo das Feld zwischen die Trigonal- und Tetragonalachse fällt. Hier sei noch hinzugefügt, daß es sich in meiner früheren Arbeit bei den Figuren (Fig. 12 bis 15), deren Magnetisierungsrichtung um 10^0 von der Tetragonalachse abweicht, um die gleiche Erscheinung wie die oben erwähnte handelt. Die Sättigungsfigur (d. h. die Figur vierter Art) ist, wie schon in meiner früheren Arbeit manchmal wiederholt, in allen Magnetisierungsrichtungen ganz dieselbe.

§ 3. Beobachtungen an der Oktaederfläche. An der Oktaederfläche gelang es mir durchaus nicht, die Pulverfigur zweiter Art herzustellen. Man könnte wohl vermuten, daß eine derartige Unmöglichkeit auf der unvollständigen Behandlung der Oberfläche beruhen müsse. Um zu bestätigen, daß die Oberfläche zu diesem Zwecke richtig behandelt worden ist, zeige ich hier Fig. 15, die an der Stelle der Oberfläche aufgenommen ist, wo ein kleiner anderer Kristall liegengeblieben ist. Wie in dem Bilde sichtbar ist, bildet sich nun auf dieser kleinen Kristallfläche eine schöne Pulverfigur zweiter Art aus, und an anderen Stellen der Fläche verteilen sich die Pulver ganz ungeordnet. Aus diesen Resultaten können wir schließen, daß sich die Pulverfigur zweiter Art deutlich nur auf einer solchen Ebene ausbildet, die mindestens von einer der Würfelflächen nahezu senkrecht geschnitten wird.

[1]) K. Honda u. S. Kaya, Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. **15**, 748, Fig. 18, 1926.

Feldrichtung →

Fig. 1. ×35
Fläche (110). Feldrichtung [110].
$I = 700$, nicht geätzt.

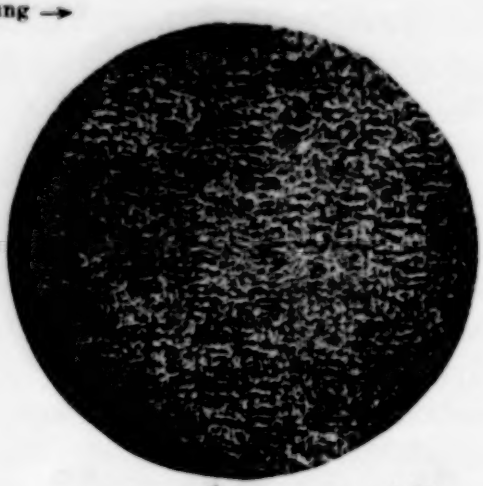


Fig. 2. ×35
Fläche (110). Feldrichtung [110].
$I = 700$, geätzt. 30 Sek.

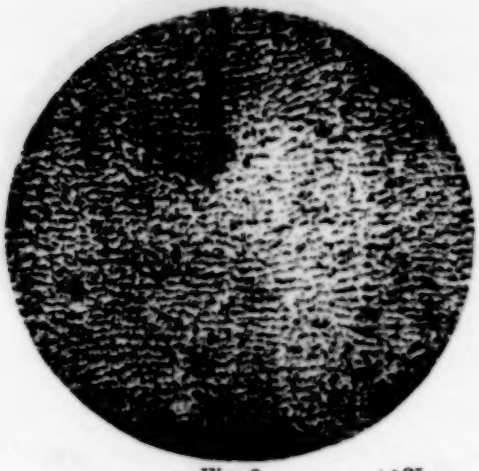


Fig. 3. ×35
Fläche (110). Feldrichtung [110].
$I = 700$, geätzt. 7,5 Min.

Fig. 4. ×35
Fläche (110). Feldrichtung [110].
$I = 1150$.

Fig. 5. ×35
Fläche (110). Feldrichtung [110].
$I = 1200$.

Fig. 6. ×35
Fläche (110). Feldrichtung [110].
$I = 1480$.

Feldrichtung →

Fig. 7. ×35
Fläche (110). Feldrichtung [110].
$I = 1680$.

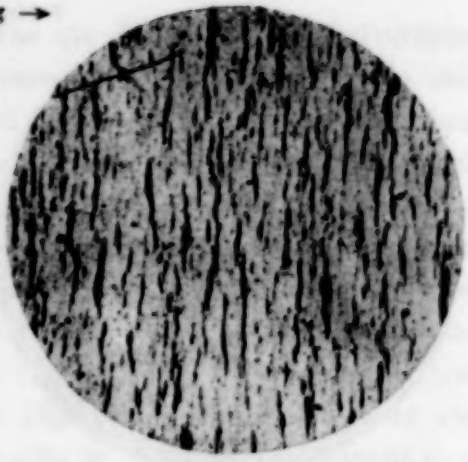


Fig. 8. ×35
Fläche (110). Feldrichtung [110].
$I = 1710$.

Fig. 9. ×35
Fläche (110). Feldrichtung [111].
$I = 950$.

Fig. 10. ×35
Fläche (110). Feldrichtung [111].
$I = 1120$.

Fig. 11. ×35
Fläche (110). Feldrichtung [111].
$I = 1420$.

Fig. 12. ×35
Fläche (110). Feldrichtung 23° von [110].
$I = 1330$.

Feldrichtung →

Fig. 13. ×35
Fläche (110). Feldrichtung 23° von [110].
$I = 1430$.

Fig. 14. ×35
Fläche (110). Feldrichtung 23° von [110].
$I = 1600$.

Fig. 15. ×35
Ein kleiner Kristall in der (111)-Fläche.
$I = 550$.

Fig. 16. ×35
Fläche (111). Feldrichtung von 15° [110].
$I = 1180$.

Fig. 17. ×35
Fläche (111). Feldrichtung 15° von [1$\bar{1}$0].
$I = 1300$.

Fig. 18. ×35
Fläche (111). Feldrichtung 15° von [110].
$I = 1350$.

Betrachten wir nun die Figuren dritter Art, die bei der Magnetisation nach der Digonalrichtung [110] bzw. nach der Richtung [121] entstehen. Im ersten Falle bilden sich die Digonallinien senkrecht zur Feldrichtung, d. h. in der $[\bar{1}12]$-Richtung aus, in denen die betrachtete Fläche $(1\bar{1}1)$ und die Dodekaederfläche (110) senkrecht einander schneiden. Im zweiten Falle treten die Trigonallinien auch senkrecht zur Feldrichtung, d. h. nach der Digonalrichtung $[\bar{1}01]$ hervor, in denen die Flächen (111) und $(\bar{1}11)$ unter dem Winkel 66° einander schneiden. Was nun die Figuren in dem Falle, der zwischen den beiden oben erwähnten liegt (z. B. Feldrichtung weicht um 15° von [110] ab), anbelangt, so entsteht, wie Fig. 16, 17 und 18 zeigen, die gemischte Struktur von Trigonal- und Digonallinien, und zwar im schwächeren Felde vorzugsweise die erste, im stärkeren Felde die letzte. Dieser Umstand entspricht gerade der Richtungsänderung des Magnetisierungsvektors, die in dem Magnetisierungsdiagramm der Oktaederfläche von K. Honda und dem Verfasser gezeigt ist.

Zum Schluß möchte ich noch die Bemerkung aufstellen, daß sich aus der untersuchten Erscheinung einige Anhaltspunkte über den Mechanismus der Verteilungsänderung der Elementargruppen gewinnen lassen.

Für die gütige Unterstützung bei Durchführung der Arbeit möchte ich an dieser Stelle Herrn T. Monma herzlichst danken.

Sapporo (Japan), Physikalisches Institut der Kaiserlichen Universität.

Über die Streuung von Molekularstrahlen in Gasen. II.

Von **Friedrich Knauer** in Hamburg.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Mai 1934.)

Im ersten Teil dieser Arbeit werden Streumessungen von Heliummolekularstrahlen verschiedener Temperatur an Quecksilberdampf beschrieben. Dabei wird gefunden, daß Strahlen aus langsamen Molekülen stärker gestreut werden als Strahlen aus schnellen Molekülen. Im zweiten Teil werden die Messungen mit Wasserstoff- und Heliumstrahlen nach einer anderen Methode bis zu Streuwinkeln von 0,9° herunter ausgedehnt. Bei diesen kleinen Winkeln werden im Gegensatz zum Verhalten bei größeren Winkeln die langsamen Strahlen weniger gestreut als die schnellen. Dieses Verhalten steht im Widerspruch zur klassischen Theorie, ist aber mit der Wellenmechanik im Einklang.

I. Teil.

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Streuung diente derselbe Apparat wie in der vorigen Arbeit[1]). Er wurde durch kleine Änderungen den besonderen Anforderungen angepaßt. Um dem Ofenspalt eine beliebige Temperatur unabhängig von dem übrigen Apparat geben zu können, war er am Ende eines Röhrchens von 3 mm Durchmesser und 0,1 mm Wandstärke aus Neusilber (schlechte Wärmeleitfähigkeit) angebracht. Zur Kühlung wurde er durch eine weiche Kupferlitze mit einem durch flüssige Luft gekühlten Gefäß verbunden. Er erreichte eine Temperatur von 120° abs. Sollte er erwärmt werden, so konnte die Litze mit einer Schraube vom Ofen gelöst und an ihrer Stelle ein kleiner elektrischer Heizkörper angebracht werden, der den Ofen auf 600° abs. brachte. Die Temperatur wurde mit Thermoelement und Millivoltmeter gemessen.

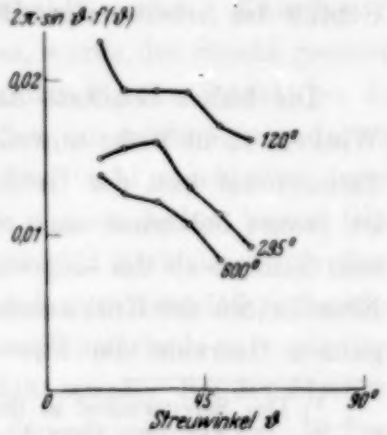


Fig. 1. Streuung von He an Hg-Dampf. Strahltemperaturen 120°, 295° und 600° abs.

Um bei kleineren Winkeln als bisher messen zu können, wurden alle Spalte enger gemacht. Der Ofenspalt war 0,3 mm breit. Statt des stark kanalförmigen Abbildespaltes der ersten Arbeit wurden zwei Spalte in 9 mm Abstand eingesetzt. Der erste, vom Ofenspalt aus gerechnet, trennte Ofenraum und Strahlraum und hatte die Abmessungen $0{,}46 \times 3{,}2$ mm^2. Der

[1]) ZS. f. Phys. **80**, 80, 1933; R. M. Zabel, Phys. Rev. **44**, 53, 1933 beschreibt zum Teil dieselben Versuche und kommt zu denselben Ergebnissen. Vorläufige Mitteilung über den II. Teil dieser Arbeit: Naturwiss. **21**, 366, 1933.

zweite begrenzte den Strahl im Strahlraum und hatte die Abmessungen $0{,}64 \times 4{,}0$ mm². Er erfüllte außerdem den Zweck, die bei einem Druckunterschied zwischen Ofen- und Strahlraum vom ersten Spalt ausgehende Strahlung abzuschirmen, die in der vorigen Arbeit besondere Maßnahmen erfordert hatte. Der Spalt erfüllte seinen Zweck so gut, daß von der schädlichen Strahlung nichts mehr zu bemerken war. Auffängerspalt und Vorspalt am Auffänger hatten jeder die Abmessungen $0{,}5 \times 4$ mm².

Die Messungen und ihre Auswertung wurden genau in derselben Weise vorgenommen wie in der ersten Arbeit. Darum braucht hier nicht wieder darauf eingegangen zu werden.

Folgendes ist das Ergebnis dieser Messungen. Die Heliumstrahlen größerer Geschwindigkeit werden mit geringerer Intensität an Hg gestreut als die Strahlen kleinerer Geschwindigkeit, was der klassischen Theorie entspricht. Die Lage des in der ersten Arbeit gefundenen Buckels ist von der Temperatur abhängig. Für 120° abs. liegt er bei ungefähr 45 Winkelgraden, für 295° abs. bei etwa 30 Winkelgraden und bei 600° abs. ist er verschwunden oder nach Winkeln unterhalb des Meßbereichs gewandert. In Fig. 1 ist $2\pi \cdot \sin\vartheta \cdot f(\vartheta)$ in Abhängigkeit vom Streuwinkel aufgetragen. Beobachtungen über die mittlere freie Weglänge sind in einer Tabelle am Schluß der Arbeit mitgeteilt.

II. Teil.

Die bisher benutzte Anordnung ist für Streumessungen bei kleineren Winkeln nicht mehr anwendbar, weil bei Spalten der kleinste brauchbare Streuwinkel von der Größenordnung halbe Spaltlänge durch Strahllänge ist [sonst bekommt man eine Mittelung über Winkelbereiche, die größer sein können als der eingestellte Streuwinkel; dabei verschwinden natürlich Einzelheiten der Kurve mehr oder weniger[1])] und weil bei der Streuung im ganzen Gasraum der streuende Bereich eine sehr langgestreckte Gestalt

[1]) Die Streuwinkel in der Arbeit von L. F. Broadway, Proc. Roy. Soc. London (A) **141**, 634, 1933, kommen in diesen Bereich. Außerdem führt der Verfasser unter seinem Integral S. 637 irrtümlich den Sinus des Streuwinkels ein. Das ist nur zulässig, wenn wie in der Arbeit von R. G. J. Fraser u. L. F. Broadway, Proc. Roy. Soc. London (A) **141**, 626, 1933, der Auffänger den *ganzen* Strahl kreisförmig umfaßt und wenn der Auffänger radialsymmetrisch verändert wird. Deshalb gibt die bei Broadway in Fig. 4 mitgeteilte Kurve unmittelbar bis auf einen konstanten Faktor die Streufunktion $f(\vartheta)$ und liefert nicht eine Bestätigung der Theorie von H. S. W. Massey u. C. B. O. Mohr, Proc. Roy. Soc. London (A) **141**, 434, 1933, in der in erster Näherung die Stöße als Vorgänge zwischen harten Kugeln ohne Kraftfeld aufgefaßt werden. Im Gegenteil würde das (durch eine stets etwas unsichere Differentiation einer gemessenen Kurve) gefundene Maximum der Streufunktion auf das wesentliche Mitwirken eines Kraftfeldes hindeuten.

annimmt, in der die Schwächung und der verschieden lange Weg der gestreuten Strahlen zu unübersehbaren Fehlern führen. Für Streuwinkel bis zu 0,9° herab wurde deshalb der Apparat so umgebaut, daß Strahlen von rundem Querschnitt nur auf einer Strecke von 0,9 cm in einem mit Quecksilberdampf gefüllten Streukasten gestreut wurden. Der alte Apparat konnte für diese Messungen umgebaut werden. Der Strahl lief (Fig. 2) durch die Blenden B_1 (0,1 mm Durchmesser), B_2 (0,35 mm Durchmesser), B_3 (0,133 mm bzw. 1,0 mm Durchmesser) und B_4 (1×4 mm^2, längeres Maß senkrecht zur Zeichenebene) zum Auffänger B_5 (0,15 mm Durchmesser, 1 mm lang), der wieder an dem großen Drehschliff des Gehäuses befestigt war und bei den Streumessungen außerhalb der Zeichenebene zu denken ist. Der Abstand $B_1 B_2$ betrug 0,8 cm, B_2 bis zur Mitte des Streukastens (Drehachse des Auffängers) 2,5 cm, Mitte des Streukastens bis Auffänger 1,39 cm. B_1 konnte auf Zimmertemperatur gehalten werden oder mit der im ersten Teil erwähnten Anordnung auf 120° abs. abgekühlt werden. Zwischen B_3 und B_4, die am Streukasten angebracht waren, wurde der Strahl gestreut. Bei den kleinsten Winkeln (0,9 bis 2,7°) begrenzte B_3 den Strahl; bei den größeren Winkeln (11,3 bis 16,8°) war B_3 größer, um größere Intensität zu haben, und B_2 begrenzte den Strahl. B_4 ließ den Strahl ungehindert durchtreten. Der Streukasten war über einen Hahn und ein dickes, kurzes Glasrohr (der Strömungswiderstand soll klein gegen den Strömungswiderstand von B_3 und B_4 sein) mit einem Quecksilberverdampfungsgefäß verbunden. Die Temperatur des Quecksilbers wurde in einem Wasserbade so eingehalten, daß der Primärstrahl um 25 bis 40% geschwächt wurde. Bei der Streuung von H_2 war die Temperatur etwa 20° C, der Hg-Streudruck etwa $0{,}8 \cdot 10^{-3}$ mm Hg, bei Helium etwa 27° C und $1{,}1 \cdot 10^{-3}$ mm Hg. Höhere Hg-Drucke konnten nicht erreicht werden, weil das Hg an den Metallwänden kondensierte. Zum Messen des Hg-Dampfdruckes führte ein Glasrohr aus dem Streukasten zu einem Widerstandsmanometer. Wurde der Hahn in der Hg-Leitung geschlossen oder geöffnet, so änderte sich der Widerstand um einen meßbaren Betrag. Aus der Widerstandsänderung wurde mittels der Eichung des Manometers der Druck ermittelt.

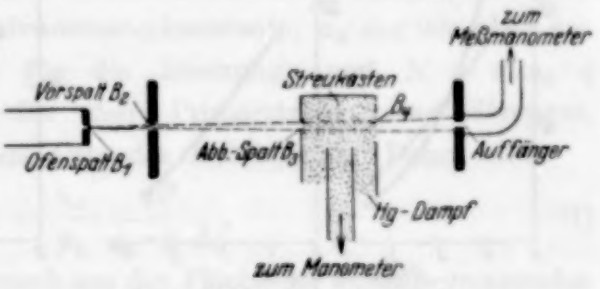


Fig. 2. Molekularstrahlapparat.

In jeder Winkelstellung des Auffängers wurde der Galvanometerausschlag mit und ohne Streugas gemessen. Der Hg-Druck wurde jedesmal

ermittelt. Der Ausschlag ohne Streugas entsteht von der Strahlung, die B_2 aussendet. Die *mit* Streugas gemessene Strahlung setzt sich aus dieser und der eigentlichen Streustrahlung zusammen. Die Strahlung von B_2 darf

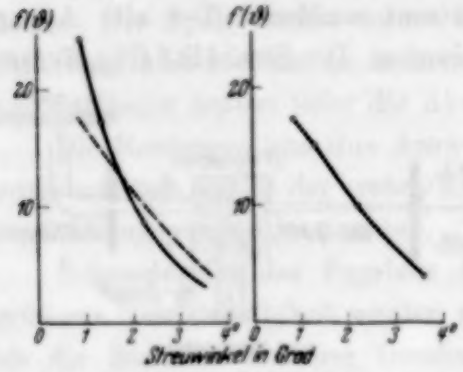


Fig. 3. Streuung von H_2 an Hg-Dampf.
Strahltemperatur:
links 295° abs. $\lambda = 0{,}81 \cdot 10^{-8}$ cm,
rechts 120° abs. $\lambda = 1{,}27 \cdot 10^{-8}$ cm.

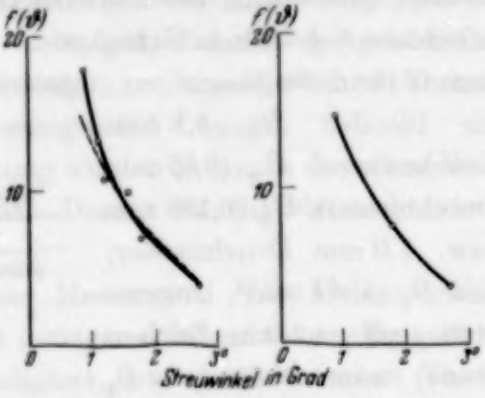


Fig. 4. Streuung von He an Hg-Dampf.
Strahltemperatur:
links: 295° abs. $\lambda = 0{,}57 \cdot 10^{-8}$ cm,
rechts: 120° abs. $\lambda = 0{,}89 \cdot 10^{-8}$ cm.

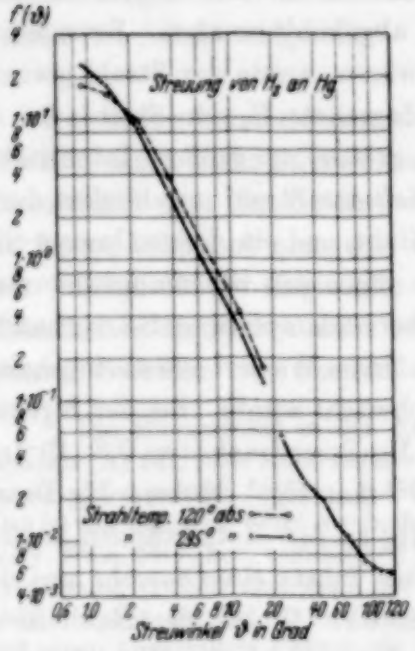


Fig. 5.

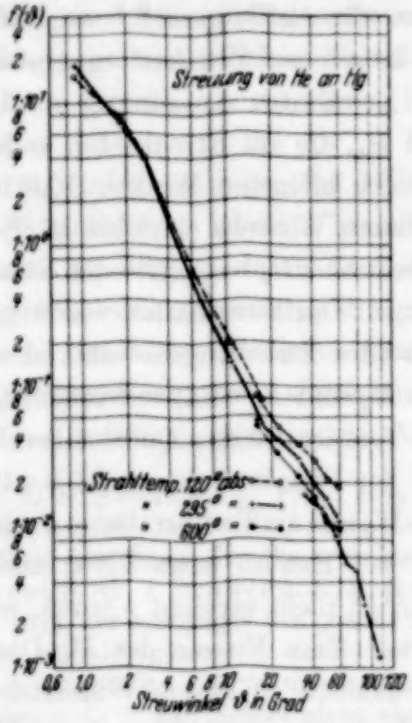


Fig. 6.

nicht in vollem Betrage von der gemessenen Strahlung abgezogen werden, weil sie beim Durchlaufen des Streukastens ebenfalls geschwächt wird. Darum wurde nur das 0,6- bis 0,75fache des gemessenen Ausschlages abgezogen,

entsprechend der Schwächung des Primärstrahles. Eine Schwächung durch Restgase im Strahlraum brauchte nicht berücksichtigt zu werden, weil der Druck stets niedriger als $0{,}5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg war. Die Winkelverteilung der Streuung wurde bei den Temperaturen 120° abs. und 295° abs. gemessen.

Um die Streufunktion aus den Beobachtungen zu berechnen, geht man von der Gleichung (1) der früheren Arbeit aus. Ähnlich wie dort ist zu setzen $J_s = c \cdot \alpha_s$ (c = Galvanometerkonstante, α_s der wie oben angegeben korrigierte Ausschlag für die Streuung) und $N = c \cdot \alpha_0 \cdot q$ (α_0 = Galvanometerausschlag für den Primärstrahl ohne Streugas, q = Querschnitt des Strahles am Orte des Auffängers). Dann wird

$$f(\vartheta) = \frac{\alpha_s}{p_2} \cdot \frac{R^2}{\alpha_0 \cdot q \cdot L}, \qquad (1)$$

R war 1,39 cm. q wurde rechnerisch aus der Fläche der strahlbegrenzenden Blende ermittelt, und war bei den kleinen Winkeln $4{,}13 \cdot 10^{-4}$ cm², bei den größeren Winkeln $2{,}13 \cdot 10^{-2}$ cm². Die Länge des Streukastens betrug 0,83 cm. Dazu kommt wegen des nicht scharfen Druckabfalles an B_4 ein Zuschlag von schätzungsweise 0,05 cm und bei den größeren Winkeln, wenn B_3 0,1 cm Durchmesser hatte, für B_3 ein Zuschlag von 0,05 cm. Daher ist bei den kleineren Winkeln $L = 0{,}88$ cm, bei den größeren $L = 0{,}93$ cm.

Die mit diesen Daten gewonnenen Werte der Streufunktion sind in Fig. 3 für Wasserstoff und in Fig. 4 für Helium dargestellt. Die Streukurve für die tiefe Temperatur ist zum besseren Vergleich neben der Kurve für hohe Temperatur als gestrichelte Linie eingezeichnet. In den Fig. 5 und 6 sind, um einen Überblick zu geben, alle Streumessungen von 0,9° bis 140° über logarithmischen Skalen zusammengestellt. Aus Messungen ohne Umbau des Apparates entstandene Meßpunkte sind durch Linienzüge miteinander verbunden. Die Unterschiede der Messungen bei demselben Argument der Streufunktion sind auf ungenaue Kenntnis der Strahlabmessungen zurückzuführen. In einer Tabelle am Schlusse der Arbeit sind die mittleren freien Weglängen bei verschiedenen Strahltemperaturen und Grenzwinkeln mitgeteilt. Der dort angegebene Grenzwinkel hat den Sinn, daß Moleküle, die mindestens um diesen Winkel abgelenkt worden sind, als gestreut gelten.

Diskussion der Beobachtungen. Bemerkenswert an den gemessenen Streukurven ist der Umstand, daß bei großen Streuwinkeln die langsamen Strahlen mehr Intensität besitzen als die schnellen, was der klassischen Erwartung entspricht. Bei kleinen Streuwinkeln dagegen ist das Umgekehrte der Fall. *Dieses Verhalten widerspricht der klassischen Erwartung und steht mit der Wellenmechanik im Einklang.*

Die Intensitätsverteilung bei kleinen Winkeln soll etwas näher in klassischer Weise betrachtet werden, um zu zeigen, daß die Versuche mit der klassischen Theorie nicht vereinbar sind. Der Ablenkungswinkel bei kleinen Ablenkungen ist, wie man leicht berechnen kann, näherungsweise proportional dem Quotienten: potentielle Energie der Wechselwirkung der Moleküle im Perihel $V(r)$ durch kinetische Energie des vorbeifliegenden Teilchens E, d. h. wenn K ein konstanter Faktor ist:

$$\vartheta = K\frac{V(r)}{E}. \tag{2}$$

Unter der Voraussetzung der üblichen Potentialkurve mit Anziehung in großer Entfernung und Abstoßung in kleiner Entfernung können kleine Ablenkungen auf zweierlei Art zustande kommen: 1. wenn die gestreuten Moleküle in großem Abstande an dem Streuzentrum vorbeifliegen (erste Art), und 2. wenn sie im Perihel die Stelle durchlaufen, wo $V(r) = 0$ (zweite Art).

Die Intensität der wenig abgelenkten Moleküle kann man berechnen. Alle ankommenden Moleküle mit einem Stoßparameter b (Abstand der Bahnasymptote vom Stoßzentrum) zwischen b und $b + \mathrm{d}b$ werden in einen Winkelbereich zwischen ϑ und $\vartheta - \mathrm{d}\vartheta$ gestreut. Es gilt:

$$2\pi \cdot b \cdot \mathrm{d}b = 2\pi \cdot \sin\vartheta \cdot f(\vartheta) \cdot \mathrm{d}\vartheta. \tag{3}$$

Da b und r sich um so weniger unterscheiden, je kleiner die Ablenkung ist, kann man näherungsweise $b = r$ setzen. Aus Gleichung (2) erhält man $\mathrm{d}b/\mathrm{d}\vartheta$ und findet mit $\sin\vartheta = \sim\vartheta$

$$f(\vartheta) = \frac{1}{\vartheta} \cdot r \cdot \frac{E}{K} \cdot 1 \Big/ \frac{\mathrm{d}V(r)}{\mathrm{d}r}. \tag{4}$$

Wir diskutieren zunächst *die Moleküle der ersten Art*. Setzt man für den Potentialverlauf in großem Abstande $V(r) = a \cdot r^{-n}$, so ist die Intensität der Moleküle der ersten Art

$$f(\vartheta) = \frac{1}{n} \cdot \left(\frac{aK}{E}\right)^{2/n} \cdot \vartheta^{-2-\frac{2}{n}}.$$

Hieraus erkennt man: 1. Die Intensität muß etwas stärker als ϑ^{-2} ansteigen. 2. Die Intensität muß um so größer sein, je kleiner die kinetische Energie des Strahles ist. Diese beiden Folgerungen aus der klassischen Theorie stehen mit dem Experiment im Widerspruch.

Moleküle der zweiten Art. Ein Einwand könnte aus dem Verhalten der wenig abgelenkten Moleküle der zweiten Art hergeleitet werden, das mit dem Experiment übereinstimmt. Für sie ergibt sich nämlich nach Gleichung (4): 1. Die Intensität muß mit ϑ^{-1} abnehmen, da man in Gleichung (4) r und $\mathrm{d}V(r)/\mathrm{d}r$ für das Gebiet mit $V(r) = 0$ konstant setzen kann. 2. Unter

denselben Voraussetzungen muß die Intensität der kinetischen Energie proportional sein. Das Experiment gibt wirklich bei den kleinsten gemessenen Winkeln eine Zunahme der Intensität mit der Temperatur des Strahles.

Es zeigt sich aber, daß nicht genügend Moleküle der zweiten Art vorhanden sind, um diese Zunahme der Intensität zu erklären. Für das Verhältnis der Intensitäten der beiden Arten liefert Gleichung (4)

$$\frac{f_1(\vartheta)}{f_2(\vartheta)} = \frac{r_1}{r_2} \cdot \left(\frac{\mathrm{d}\, V(r_2)}{\mathrm{d}\, r} : \frac{\mathrm{d}\, V(r_1)}{\mathrm{d}\, r} \right),$$

wenn durch die Indizes die Beziehung auf die Moleküle der ersten und zweiten Art angedeutet wird. Man kann r_1/r_2 aus der gemessenen Streukurve etwa zu 2,6 abschätzen. Aus der Gesamtzahl der gestreuten Moleküle ergibt sich nämlich die Summe der Wirkungsradien etwa 2,6mal so groß, wie der gaskinetische Wert, der dem steilen Potentialanstieg entspricht. Da die Potentialkurven für die Wechselwirkung zwischen Hg und H_2 oder Hg und He nicht vorliegen, ist man zur Berechnung der Potentialgradienten auf Schätzungen an Hand von Potentialkurven für andere Fälle angewiesen. Aus einer Potentialkurve von Rydberg[1]) für das Wasserstoffmolekül findet man für das Verhältnis der Potentialgradienten etwa den Wert 12. Setzt man, um vorsichtig zu schätzen, etwa 3 bis 4 ein, so sind die Moleküle der ersten Art mindestens 10mal so stark vertreten wie die der zweiten Art. Die gefundene Abnahme der Intensität um 30% bei der Verkleinerung der kinetischen Energie auf etwa 1/1,6 bei Wasserstoff kann also durch die Moleküle der zweiten Art, deren Anteil an der Streuintensität höchstens 10% beträgt, nicht erklärt werden. Der Widerspruch gegen die klassische Theorie bleibt bestehen. Die Berücksichtigung der Maxwell-Verteilung ändert daran nichts.

Die *Wellenmechanik* verlangt, wie schon in der ersten Arbeit betont wurde, daß die Streufunktion bei den kleinsten Winkeln konstant[2]) wird. Dieses Verhalten ist in den Messungen angedeutet. Der in den Messungen noch gefundene Anstieg der Streufunktion ist zum Teil darauf zurückzuführen, daß die Winkel noch nicht klein genug waren. Die Messungen zeigen aber, besonders in der logarithmischen Auftragung, daß der Anstieg um so schwächer ist, je größer die Wellenlänge der einfallenden Strahlung wird. (He: 295°, $\lambda = 0{,}57 \cdot 10^{-8}$ cm, 120°, $\lambda = 0{,}89 \cdot 10^{-8}$ cm; H_2: 295°, $\lambda = 0{,}81 \cdot 10^{-8}$ cm, 120°, $\lambda = 1{,}27 \cdot 10^{-8}$ cm). Zum Teil ist der noch gefundene Intensitätsanstieg auf die Maxwell-Verteilung des Strahles zurück-

[1]) R. Rydberg, ZS. f. Phys. **73**, 376, 1932. — [2]) S. Mizushima, Phys. ZS. **32**, 798, 1931; H. S. W. Massey u. C. B. O. Mohr, l. c.

zuführen, da man aus den Rechnungen von Mizushima[1]) entnehmen kann, daß die Streuintensität beim Vorhandensein einer Maxwell-Verteilung noch bei kleineren Winkeln ansteigt, im Vergleich zu monochromatischen Strahlen der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit.

Die Temperaturabhängigkeit bei kleinen Winkeln ist die von der Theorie[1]) verlangte (Anwachsen der Streuung mit der Temperatur).

Man könnte glauben, daß bei Wasserstoff die Rotation des Moleküls den Wirkungsquerschnitt beeinflußt und dadurch die beobachtete Erscheinung bei Strahlen verschiedener Temperatur hervorruft. Dagegen spricht der Umstand, daß sie auch bei Helium vorhanden ist, wenn auch entsprechend der kürzeren Wellenlänge weniger ausgeprägt.

Tabelle der mittleren freien Weglängen bei einem Druck von 1 dyn/cm² in cm.

	H_2 in Hg		He in Hg			
Grenzwinkel in Grad:	0,9	7	0,9	~5	7	10—15
Absolute Temperatur: 120	1,4	2,7	2,5	3,0	5,5	4,7
295	1,7	3,5	3,0	3,4	7,2	5,8
600	—	—	—	—	—	6,9

Die mittleren freien Weglängen, bezogen auf einen Streudruck von 1 Dyn/cm², sind aus der Schwächung des Primärstrahles berechnet. Die Grenzwinkel, die aus den Spaltbreiten und -abständen ermittelt sind, bedeuten, daß Moleküle, die mindestens um diese Winkel abgelenkt sind, als gestreut gelten.

Da offenbar die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung die Einzelheiten der Streufunktion verdeckt, werden die Versuche mit monochromatischen Strahlen fortgesetzt, um dann auch Rückschlüsse auf die wechselseitige Energie zweier Atome ziehen zu können.

Hamburg, Institut für physikal. Chemie d. Hamburgischen Universität.

---

[1]) S. Mizushima, Phys. ZS. **32**, 798, 1931; H. S. W. Massey u. C. B. O. Mohr, l. c.

Zum Starkeffekt in Helium.

Von **B. Kullenberg** in Lund.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Mai 1934.)

Es wird über eine Untersuchung über den Stark-Effekt bei den Fowlerschen Heliumlinien λ 4686 und 3203 berichtet. Einige von den früher beobachteten zusammengesetzten Komponenten dieser Linien sind in einfache Komponenten aufgelöst worden. Die Ergebnisse werden mit den Aufspaltungsbildern verglichen, die nach von Epstein und Gordon angegebenen Formeln zur Berechnung der Matrixelemente zu erwarten sind. Es werden ferner Messungen von unvollständigen Aufspaltungsbildern der Paraheliumgruppen $2S - 8Q$ und $2S - 9Q$ mitgeteilt.

Theoretisches über den Stark-Effekt in den Fowlerschen Heliumlinien. Die elektrische Aufspaltung der Wasserstofflinien sowie der Linien von wasserstoffähnlichen Ionen ist sowohl nach der älteren Quantentheorie[1]) als auch nach der Quantenmechanik[2]) durch die Relation

$$\Delta \nu = \frac{3h}{8\pi^2 m_0 Z e c} F \cdot N = C \cdot F \cdot N$$

bestimmt, wo $\Delta\nu$ die Aufspaltung in Wellenzahlen gemessen, h die Planck-sche Konstante, e die Ladung und m_0 die Masse des Elektrons, Z die Kernladungszahl, c die Lichtgeschwindigkeit und N eine ganze Zahl ist. Es gilt

$$N = n\,(n_1 - n_2) - n'\,(n_1' - n_2'),$$

wo n und n' die Hauptquantenzahlen des Anfangs- bzw. Endzustandes und n_1, n_2, n_1', n_2' die parabolischen Quantenzahlen sind. Als Wert der Aufspaltungskonstante C ergibt sich, wenn man die Feldstärke F in Volt/cm rechnet, $C = 6{,}43 \cdot 10^{-5}$ [3]). Das Ergebnis der Theorie muß durch eine Berechnung der Intensitäten der verschiedenen Starkeffektkomponenten vervollständigt werden, die als die Quadrate der betreffenden Matrixelemente erhalten werden[4]).

Schrödinger[5]) hat ein allgemeines Verfahren zur Reihendarstellung der Matrixelemente angegeben und auch für die vier ersten Balmer-Linien die Rechnung durchgeführt, welche zeigt, daß es Komponenten gibt, die hundert- bis tausendmal schwächer sind als der Durchschnitt der Kom-

[1]) K. Schwarzschild, Sitzungsber. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wiss. 1916, S. 548; P. S. Epstein, Ann. d. Phys. **50**, 489, 1916. — [2]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **80**, 457, 1926; P. S. Epstein, Phys. Rev. **28**, 695, 1926. — [3]) K. Sjögren, Dissertation Lund 1934. — [4]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **33**, 879, 1925. — [5]) E. Schrödinger, III. Mitteilung, Ann. d. Phys. **80**, 437, 1926.

ponenten und somit nicht auf den Aufnahmen zu erwarten sind. Die Berechnung wird durch von Epstein[1]) aufgestellte Formeln sehr vereinfacht, für welche Formeln Gordon[2]) eine einfache Ableitung angegeben hat.

Da in Gordons Schlußformel ein Druckfehler auftritt, möge er hier korrigiert wiedergegeben werden.

$$x^{n_1\,n_2\,m}_{n_1'\,n_2'\,m-1} = (-1)^{n_1'+n_2'} \cdot \frac{a}{4\,((\mu-1)!)^2}$$

$$\cdot \sqrt{\frac{(n_1+\mu)!}{n_1!}\,\frac{(n_2+\mu)!}{n_2!}\,\frac{(n_1'+\mu-1)!}{n_1'!}\,\frac{(n_2'+\mu-1)!}{n_2'!}} \left(\frac{4\,n\,n'}{(n-n')^2}\right)^{\mu+1} \left(\frac{n-n'}{n+n'}\right)^{n+n'}$$

$$\cdot \Big[\psi_{\mu-1}(n_1, n_1')\,\psi_{\mu-1}(n_2, n_2') - \left(\frac{n-n'}{n+n'}\right)^2 \psi_{\mu-1}(n_1+1, n_1')\,\psi_{\mu-1}(n_2+1, n_2')\Big].$$

$$z^{n_1\,n_2\,m}_{n_1'\,n_2'\,m} = (-1)^{n_1'+n_2'}\,\frac{a}{4\,(\mu!)^2}$$

$$\cdot \sqrt{\frac{(n_1+\mu)!}{n_1!}\,\frac{(n_2+\mu)!}{n_2!}\,\frac{(n_1'+\mu)!}{n_1'!}\,\frac{(n_2'+\mu)!}{n_2'!}} \left(\frac{4\,n\,n'}{(n-n')^2}\right)^{\mu+2} \left(\frac{n-n'}{n+n'}\right)^{n+n'}$$

$$\Big\{\Big[(n_1'-n_2')\,\frac{2\,(n^2+n'^2)}{(n+n')^2} - (n_1-n_2)\,\frac{4\,n\,n'}{(n+n')^2}\Big]\,\psi_\mu(n_1, n_1')\,\psi_\mu(n_2, n_2')$$

$$- 2\,(n_1'\,\psi_\mu(n_1, n_1'-1)\,\psi_\mu(n_2, n_2') - n_2'\,\psi_\mu(n_2, n_2'-1)\,\psi_\mu(n_1, n_1'))\Big\}.$$

$$\psi_\mu(n_i, n_i') = 1 - \frac{n_i\,n_i'}{\mu+1}\,\frac{4\,n\,n'}{(n-n')^2} + \frac{n_i\,(n_i-1)\cdot n_i'\,(n_i'-1)}{(\mu+1)\,(\mu+2)\cdot 2!}\left(\frac{4\,n\,n'}{(n-n')^2}\right)^2 \cdots$$

$\mu = |m|$.

Mit Benutzung dieser Formeln hat Verfasser die Intensitäten der Starkeffektkomponenten der zwei ersten Fowlerschen Heliumlinien berechnet. Diese Linien sind von Bohr dem wasserstoffähnlichen, ionisierten Helium zugeordnet worden und entstehen durch die Übergänge $n \to 3$. Die zwei ersten Linien sind $\lambda\,4686$ ($n = 4$), $\lambda\,3203$ ($n = 5$). Die Ergebnisse der Berechnung sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Hiernach sind im Stark-Effekt der zwei ersten Fowlerschen Heliumlinien nur die folgenden Komponenten mit beobachtbarer Intensität zu erwarten.

$\lambda\,4686$: p: $N = \pm 2, \pm 3, \pm 4, \pm 5, \pm 6$,
s: $N = 0, \pm 1, \pm 2$;
$\lambda\,3203$: p: $N = \pm 8, \pm 10, \pm 12, \pm 14$,
s: $N = \pm 3, \pm 5, \pm 7, \pm 9$.

---

[1]) P. S. Epstein, Proc. Nat. Acad. **12**, 629, 1926; **15**, 405, 1929; Phys. Rev. **28**, 695, 1926. — [2]) N. Gordon, Ann. d. Phys. **2**, 1031, 1929.

Dies Resultat deckt sich, was λ 4686 betrifft, gut mit der Berechnung der Intensitäten der Starkeffektkomponenten dieser Linie, die Kramers[1]) mit Hilfe des Korrespondenzprinzips durchgeführt hat. Auch mit den Resultaten von Epstein[2]) liegt wenigstens qualitative Übereinstimmung vor.

Tabelle 1.

Berechnete Intensitäten im Stark-Effekt der Fowlerschen Heliumlinien.

p-Komponenten		*s*-Komponenten	
N	Intensität berechnet	*N*	Intensität berechnet
	λ 4686		
2	7 166 329	0	137 104 200
3	24 920 064	1	71 542 336
4	52 671 465	2	24 458 166
5	51 121 152	6	159 048
6	30 129 121	7	471 616
10	10 201	8	558 198
11	27 648	9	322 624
12	18 225	14	54
18	1	15	64
Summe:	166 064 206	Summe [3]):	166 064 206
	λ 3203		
2	21 600	1	57 132
4	29 584	3	375 700
6	62 500	5	1 342 062
8	345 600	7	1 234 150
10	1 027 404	9	589 698
12	1 299 600	11	5 292
14	885 481	13	22 150
16	1 024	15	32 058
18	3 600	17	21 025
20	2 916	21	18
26	1	23	25
Summe:	3 679 310	Summe:	3 679 310

Ältere experimentelle Untersuchungen. Die Ergebnisse der älteren experimentellen Untersuchungen über den Stark-Effekt in der Fowler-Serie sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Die von Nyquist sowie von Stark, Hardtke und Liebert gefundenen Resultate wurden von Epstein (l. c.) in seiner oben zitierten theoretischen Untersuchung über den Stark-Effekt in der Fowlerschen Heliumserie eingehend diskutiert. Obschon Epstein eine gute Übereinstimmung

[1]) H. Kramers, ZS. f. Phys. **3**, 199, 1920. — [2]) P. S. Epstein, Ann. d. Phys. **58**, 553, 1919. — [3]) Unverschobene Komponente halbiert.

Tabelle 2.

Wellenlänge	Gliednummer n	Feldstärke kV/cm	Effekt Å		Beobachter
			p	s	
4685,81	4	38,6	± 1,24 (3)	0 (6)	Nyquist[1])
		100	± 4	0	Takamine u. Kokubu[2])
		46		± 0,38	Foster[3])
				0	
3203,17	5	26,6	± 1,02 (5)	± 0,51 (5)	Stark, Hardtke u. Liebert[4])
2733,24	6	26,6	± 1.35 (6)	± 0,98 (4)	
			± 0,3 (1)?	0 (7)	

zwischen den theoretischen Resultaten und den Messungsergebnissen feststellen konnte, war eine genauere Prüfung der Theorie auf Grund des dann vorliegenden Materials nicht möglich, weil dies nur Messungen der Grobstruktur umfaßte, indem sämtliche beobachtete Komponenten als komplex angenommen werden mußten.

Nur die Messungen von J. Stuart Foster beziehen sich auf einfache Komponenten. Er beobachtete an der Linie λ 4686 drei violettverschobene s-Komponenten; das Fehlen von rotverschobenen Komponenten veranlaßt die Annahme, daß die beobachteten Komponenten die nach Kramers zu erwartenden drei zentralen Komponenten sind, und zwar durch Doppler-Effekt etwas violettverschoben. Verfasser hat noch einige von den in der Tabelle 2 angegebenen komplexen Komponenten in einfache Komponenten aufgespalten erhalten.

Experimentelle Anordnung. Ionisationslinien wie die Fowlerschen Heliumlinien können nicht mit Hilfe der Starkschen Kanalstrahlmethode untersucht werden, weil sie von den Kanalstrahlen nicht in merklicher Intensität zur Emission gebracht werden. Dagegen werden die genannten Linien bei Verwendung der Stark-Lo Surdoschen Kathodenschichtmethode von den Kanalstrahlen angeregt und können in einigermaßen guter Intensität erhalten werden. Die Untersuchung wurde daher nach dieser letzten Methode angestellt. Das Entladungsrohr ist dem von Stark, Hardtke und Liebert (l. c.) benutzten Typus ähnlich, ist aber von Ryde[5]) etwas modifiziert und von ihm beschrieben worden.

[1]) H. Nyquist, Phys. Rev. **10**, 226, 1916. — [2]) T. Takamine und N. Kokubu, Mem. Coll. Sci. Kyoto **3**, 275, 1919. — [3]) J. St. Foster, Astrophys. Journ. **62**, 229, 1925. — [4]) J. Stark, O. Hardtke und G. Liebert, Ann. d. Phys. **56**, 569, 1918. — [5]) N. Ryde, Dissertation Lund 1934.

Der zum Betrieb des Rohres benutzte hochgespannte Gleichstrom wurde von einem Hochspannungsaggregat mit zwei Gleichrichterröhren geliefert, wodurch Spannungen bis 20 kV erhalten werden konnten. Als Spannungsmesser diente ein Hochspannungsvoltmeter nach Starke und Schröder (Type pet für maximal 25 kV). Es wurden Stromstärken zwischen 1,5 und 6 Milliamp. benutzt; die Belichtungszeiten betrugen 1 bis 4 Stunden.

Zur spektralen Analyse wurde beim Studium der Linie λ 4686 ein großer, im hiesigen Institut gebauter Glasprismenspektrograph verwendet, der mit einem ganzen und zwei halben Rutherfordschen Prismen (Höhe 5,2 cm, Basislänge 11 cm) von C. Leiss, jene in Youngscher Aufstellung montiert, sowie Zeiss-Achromaten von 95 cm Brennweite und 5 cm Durchmesser versehen ist. Die Plattenlage ist schwach gekrümmt, die Dispersion beträgt bei H_β 18,7, bei λ 4686 Å 15,7 und bei H_γ 10,4 Å/mm.

Bei den ultravioletten Linien wurde zur spektralen Zerlegung ein gleichfalls im Institut gebauter Quarzspektrograph verwendet, der mit einem Cornu-Prisma und zwei Young-Prismen in Youngscher Montierung versehen ist sowie mit einfachen, durch Retusche sphärisch korrigierten Quarzlinsen mit Brennweiten von 81,4 cm für $n = 1{,}59$ und 5 cm Durchmesser. Die Plattenlage ist stark gekrümmt, die Dispersion beträgt bei λ 3450 Å 15,9 und bei λ 3200 Å 12,3 Å/mm. Die stigmatische Abbildung der Lichtquelle auf dem Spalt wurde mittels eines Tessars von 9 cm Brennweite bzw. eines Quarz-Flußspatachromats von 15 cm Brennweite erzielt. Zur Analyse des Polarisationszustandes wurde in den Strahlengang ein Wollaston-Prisma aus Kalkspat bzw. ein Rochon-Prisma aus Quarz eingeführt.

Experimentelle Ergebnisse. λ 4686. Bei der Aufnahme dieser Linie wurde das Entladungsrohr mit reinem Helium gefüllt; als Verunreinigung auftretender Wasserstoff genügt, um H_β hervortreten zu lassen, durch dessen Aufspaltung die Feldstärke ermittelt wurde. Dabei wurde als Wert des Aufspaltungsfaktors dessen theoretischer Wert $6{,}43 \cdot 10^{-5}$ angenommen[1]).

Die Linie λ 4686 wurde in drei einfache s-Komponenten zerlegt, von denen zwei symmetrisch verschoben sind und die dritte unverschoben ist. Dies Aufspaltungsbild ist mit demjenigen identisch, das von Foster beobachtet wurde; doch hat Verfasser keine solche Violettverschiebung gefunden, wie sie Foster beobachtete. Weiter treten sechs symmetrisch gelegene p-Komponenten auf, sowie auf einer Platte eine siebente Kom-

[1]) Wegen der Bemerkung von W. Steubing in Naturwissensch. **20**, 707, 1932 siehe K. Sjögren, Dissertation Lund 1934.

ponente auf der roten Seite, welche letztgenannte jedoch sehr schwach und etwas fraglich ist. Dessen Gegenstück auf der violetten Seite konnte wegen einer sich überlagernden Bandenlinie nicht beobachtet werden, und die Verschiebung ist daher vom Zentrum des Aufspaltungsbildes aus gerechnet, das mit Hilfe der drei vollständig beobachtbaren Komponentenpaare ermittelt wurde. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengestellt, wo der aus Feldstärken und Aufspaltung ermittelte Faktor N der Gleichung (1) für jedes Komponentenpaar angegeben ist.

Tabelle 3.

H_β		F	λ 4686			
			s		p	
p-Komp. ± 8 cm^{-1}	p-Komp. ± 10 cm^{-1}	kV/cm	$\pm \Delta\nu$	$\pm N$	$\pm \Delta\nu$ cm^{-1}	$\pm N$
56,53	70,56	109,8	3,37	0,95	21,54	6,1
			0	0	17,85	5,0
					14,24	4,0
62,43	78,17	121,5	4,53	1,16	24,41	6,3
			0	0	19,38	5,0
					15,47	4,0
					11,50[1])?	2,9?

Es treten somit die theoretisch zu erwartenden Komponenten auf, abgesehen von den s-Komponenten ± 2, und die p-Komponenten ± 2, was aber nicht befremdet, da ihre Intensitäten theoretisch klein sind.

λ 3203. Bei der Aufnahme der ultravioletten Linien wurde das Entladungsrohr mit einem Gemisch von Helium und Wasserstoff gefüllt, welch letzterer durch einen Palladiumdraht zugeführt wurde. Da der Quarzspektrograph trotz der stark gekrümmten Plattenlage nur für ein relativ kleines Spektralgebiet scharf justiert werden konnte, wurden die Wasserstofflinien ziemlich diffus und die Feldstärke daher durch Ausmessung der Paraheliumgruppe $2S - 6Q$ ermittelt, deren Aufspaltung K. Sjögren[2]) mittels der Kanalstrahlmethode bei mehreren Feldstärken gemessen hat. Bei niedrigen Feldstärken wurden die von Fujioka[3]) nach Fosters Theorie[4]) berechneten Termverschiebungen benutzt. Nur der Abstand zwischen den Linien $2S - 6S$ und $2S - 6P$ wurde gemessen, und zwar nur im maximalen Feld.

---

[1]) Nur die rotverschobene Komponente beobachtet. — [2]) K. Sjögren, Dissertation Lund 1934. — [3]) Y. Fujioka, Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. **10**, 99, Tokyo 1929. — [4]) J. S. Foster, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 137, 1928.

Die Linie λ 3203 wurde in vier symmetrisch gelegene, einfache p-Komponenten aufgespalten; außerdem wurden auf mehreren Platten Andeutungen eines dritten, inneren Komponentenpaares beobachtet, das aber nicht mit Sicherheit gemessen werden konnte. Die von Stark und seinen Mitarbeitern

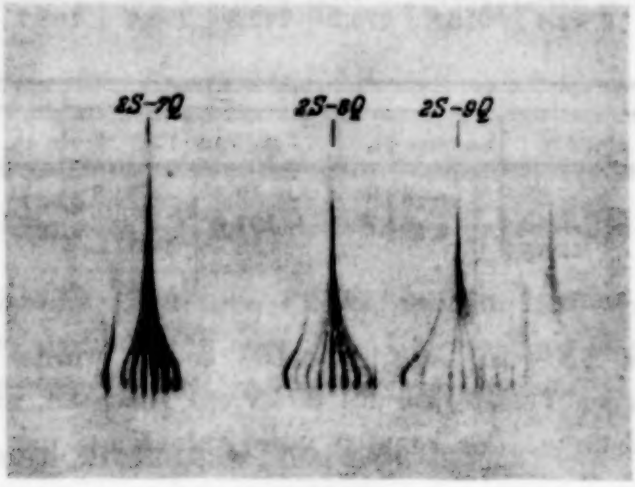


Fig. 1. Lo Surdo-Aufnahme der Paraheliumgruppen $2S-7Q$, $2S-8Q$ und $2S-9Q$ (maximale Feldstärke 33,5 kV/cm).

beobachteten s-Komponenten konnten jedoch nicht in einfache Komponenten aufgespalten werden; es ist aber wahrscheinlich, daß auch diese Komponenten komplex sind. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

Abstand der Linien $2S-6S$ und $2S-6P$	F	λ 3203				Bemerkungen
		s		p		
$\Delta\nu$ cm^{-1}	kV/cm	$\Delta\nu$ cm^{-1}	N	$\Delta\nu$ cm^{-1}	N	
433,8	102,4	23,5	7,1	47,1	14,3	s-Komp. komplex
				38,5	11,7	p-Komp. einfach
474,7	116,3	25,6	6,8	52,0	13,9	
				44,6	11,9	

Es treten somit die theoretisch zu erwartenden p-Komponenten $\pm$ 12 und $\pm$ 14 auf, während die nach der Theorie gleich intensive Komponente $\pm$ 10 nicht mit meßbarer Intensität vorhanden ist.

Die Paraheliumgruppen $2S-8Q$ und $2S-9Q$. Auf einigen Aufnahmen wurden mehr oder weniger vollständig die Paraheliumgruppen

Tabelle 5. $2S - 8Q$.

$2S-6S-2S-6P$ cm^{-1}	F kV/cm	$8S$ cm^{-1}	$8D$ cm^{-1}		$8F$ cm^{-1}	$8G$ cm^{-1}	$8H$ cm^{-1}	
220,6	33,5	136,2	107,8		75,2	41,1	5,7	— 2,5
284,0	56,6	223,2	189,1	165,7	128,6	70,9	11,4	— 9,3
319,1	67,6	269,9	230,3	202,9	160,3	88,2	16,1	
369,0	81,4	313,8	279,2	242,5	192,4	108,7	17,7	

$2S-6S-2S-6P$ cm^{-1}	$8I$ cm^{-1}		$8K$ cm^{-1}		$8P$ cm^{-1}	
220,6	— 28,0	— 39,3	— 62,3	— 74,5	— 94,1	— 108,4
284,0	— 48,4	— 61,7	— 107,6		— 165,8	— 188,6
319,1	— 56,9					
369,0						

$2S - 8Q$ und $2S - 9Q$ erhalten. Die erstere wurde bei mehreren, immer maximalen Feldstärken bis 80 kV/cm gemessen, die letztere nur bei einer Feldstärke. Es konnten gute Aufnahmen nur dann erhalten

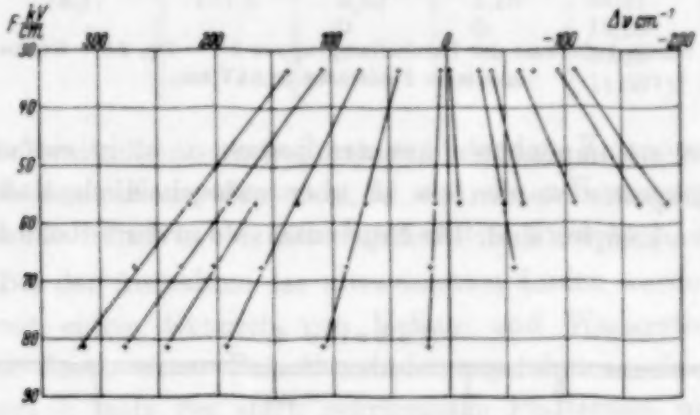


Fig. 2. $2S - 8Q$.

werden, wenn kein Polarisationsprisma benutzt wurde, und der Polarisationszustand wurde daher nicht mit Sicherheit festgestellt. Die Verschiebungen wurden gegen die Linien $2S - 8P$ bzw. $2S - 9P$ im feldfreien Gebiet gemessen. Die Messungsergebnisse sind in den Tabellen 5 und 6 wiedergegeben.

Die Abhängigkeit der Verschiebungen in der Gruppe $2S - 8Q$ von der Feldstärke ist in Fig. 2 graphisch dargestellt und zeigt sich als vollständig linear, wie es Fosters Theorie bei höheren Feldstärken fordert. Eine Berechnung der Verschiebungen nach genannter Theorie wurde vorläufig nicht angestellt.

Tabelle 6.

$2S - 9Q$.

$6S - 6P = 220{,}6\,\mathrm{cm}^{-1}$; $F = 33{,}5\,\mathrm{kV/cm}$.

$9S$	$+ 163{,}7\ \mathrm{cm}^{-1}$	$9H$	$+ 26{,}9\ \mathrm{cm}^{-1}$
$9D$	$+ 128{,}2$	$9I$	$- 12{,}1$
$9F$	$+ 102{,}2$	$9K$	$- 49{,}3$
$9G$	$+ 62{,}5$		

$2S - 9S$.

F kV/cm	$\Delta\nu$ cm^{-1}	F kV/cm	$\Delta\nu$ cm^{-1}	F kV/cm	$\Delta\nu$ cm^{-1}
31,8	154,5	38,8	194,0	65,8	346,7
33,5	163,7	56,2	283,3		

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. John Koch, der diese Untersuchung angeregt und mit förderndem Interesse verfolgt hat, herzlich zu danken.

Lund, Fysiska Institutionen, Mai 1934.

Die Temperaturabhängigkeit der Voltaspannung von Kupferoxydul[1]).

Von **G. Mönch** in Erlangen.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juni 1934.)

Die Oberfläche eines Kupferoxydulstückes, das auf einer Metallelektrode im Vakuum befestigt ist, wird nach einer Temperatursteigerung des stets gleichmäßig erwärmten Kupferoxydulstückes von 100° um etwa 0,15 Volt elektronegativer (Elektronen abstoßend). Auf Grund der angeführten Meßergebnisse läßt sich die Grenzschicht, deren temperaturbedingte Potentialsprünge für diesen Effekt verantwortlich zu machen wären, nicht näher angeben. Es könnten der Übergang Metall/Cu_2O oder Cu_2O/Vakuum, schließlich beide gleichzeitig hierfür in Frage kommen. Ein Vergleich der theoretischen mit den experimentellen Ergebnissen macht die Annahme wahrscheinlich, daß der hier beobachtete Effekt die Änderung der Voltaspannung Cu_2O/Vakuum, also schlechthin die des Kupferoxyduls mit der Temperatur ist. — In einem Anhang wird die Voltaspannung des gemischten Leiters Ag_2S an seinem Umwandlungspunkt bei 176° C gegenüber Metall untersucht und kein Sprung der Voltaspannung gefunden.

Methode und Anordnung. Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Voltaspannung von Cu_2O wurde an einem Rohr durchgeführt, dessen Kupferoxydulanode in der Temperatur verändert werden konnte, während die Glühkathode davon unbeeinflußt gleich bleibende Emission abgab[2]). Solange die Temperatur der Anode konstant blieb, durfte die Stromspannungskennlinie über lange Zeiten keine Änderungen zeigen. Nur erst dann konnte eine Verschiebung dieser Kurve bei Temperaturerhöhung der Anode als Änderung seiner Voltaspannung gedeutet werden.

Als weitere Sicherheitskriterien kamen die Reproduzierbarkeit der Verschiebung und unbedingte Unveränderlichkeit der Glühemission bei der Erwärmung der Anode hinzu. Diese hier geforderten Bedingungen wurden bereits durch die Bauart des Versuchsrohres der Fig. 3 mit den in Fig. 4 und 5 wiedergegebenen[3]), wassergekühlten Kathodeneinschmelzungen erfüllt. Für die Messungen an Cu_2O konnte also das gleiche für Metalle benutzte Rohr verwendet werden. Die Umänderung für die neuen Zwecke

---

[1]) Erlanger Habilitationsschrift 4. Teil. Teil 1, 2 und 6 erscheinen in den Erlanger Ber., Teil 3 bis 5 in der ZS. f. Phys. 1934. — [2]) Der Verwendung der Kennlinienmethode stand auf Grund den vorhergehenden Erfahrungen (ZS. f. Phys. **68**, 244, 1931) bei Einhaltung der als notwendig erkannten Begrenzung der Stromstärke kein Hinderungsgrund entgegen. — [3]) G. Mönch, ebenda **90**, 433, 1934.

bestand allein in dem Auswechseln des auf dem Anodentisch befestigten Materials. An Stelle der Metallplatten wurden Kupferoxydulstücke angebracht.

Versuchsmaterial. Zur Herstellung einer Cu_2O-Anode standen an Material Cupritkristalle, polykristalline Cu_2O-Stücke in Plattenform und auf Kupfer aufgewachsenes Cu_2O zur Verfügung. Die Beschränkung auf die aufgewachsenen Stücke ergab sich zwangsweise. Oberfläche und Auflagefläche des Cu_2O durften keine Temperaturdifferenz zeigen, da hierdurch eine Thermospannung entsteht[1]). Wegen der schlechten Wärmeleitfähigkeit des Cu_2O konnte aber eine Temperaturgleichheit für die hier gewählte Anordnung nur bei sehr dünnen Schichten erreicht werden (siehe unter „Kontrollversuche"). Diese mußten auf der metallischen Unterlage fest anliegen, also am besten aufgewachsen sein.

Ergebnisse. Nachdem das Kupferoxydul längere Zeit im Vakuum auf 300° gehalten wurde, konnte eine Verschiebung der Kennlinie mit der Tem-

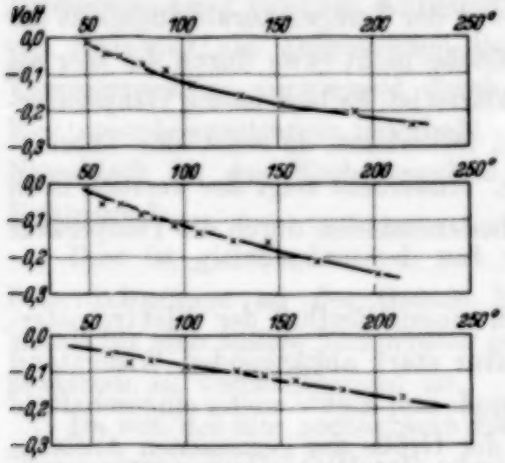


Fig. 1. Beispiele für die Zunahme der Elektronenabstoßung (Negativerwerden) einer Kupferoxydulanode (dünne Schicht auf Mutterkupfer) mit der Temperatur.

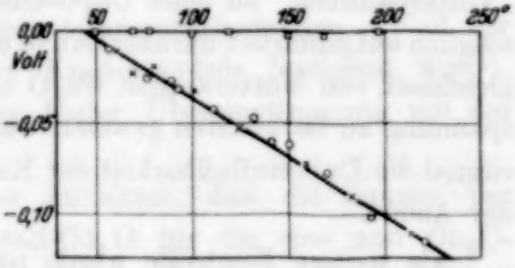


Fig. 2. ××× und ○○○ sind Beispiele für die Zunahme der Elektronenabstoßung einer Kupferoxydulanode mit der Temperatur. □□□ Beispiel für ein temperaturunabhängiges Verhalten, wenn die Oberfläche der Cu_2O-Anode noch mit einer aufgedampften Silberschicht bedeckt ist und die Elektronen durch das Cu_2O fließen müssen.

peratur beobachtet werden. Sie war reversibel und streng reproduzierbar. Fig. 1 zeigt mehrere derartige beobachtete Kurven. Die Richtung der Verschiebung ist dadurch gekennzeichnet, daß der Elektronenstrom mit steigender Temperatur abnahm, die Oberfläche also die Elektronen mehr abstieß.

Kontrollversuche. Bevor auf die theoretischen Vorstellungen zur Erklärung dieser Beobachtung eingegangen werden soll, muß auf eine sehr

[1]) G. Mönch u. St. Stechhöfer, ZS. f. Phys. **84**, 59, 1933.

triviale Erklärungsmöglichkeit aufmerksam gemacht werden, die nur durch einen Kontrollversuch widerlegt werden konnte.

Es war vorstellbar, daß Cu_2O bei Temperaturerhöhung Gas abgab und dieses in unmittelbarer Nähe der Glühkathode den Elektronenstrom zur Anode behinderte. Die Gasabgabe würde eine Temperaturabhängigkeit des Elektronenstromes im gefundenen Sinne hervorrufen. Läge dieser Fall hier vor, dann würde der Temperatureffekt auch an Metallelektroden auftreten, wenn in unmittelbarer Nähe des Metalles Kupferoxydul erwärmt würde.

Um diese Möglichkeit nachzuprüfen, wurde eine Cu_2O-Oberfläche, die den Effekt vorher gezeigt hatte (Fig. 2), oberflächlich bis auf einen Rand versilbert. Die aus den drei Schichten Mutterkupfer, Cu_2O und Silberhaut gebildete Anode verhielt sich genau so wie eine massive Metallelektrode. Es war, wie Fig. 2 zeigt, bei steigender Temperatur keine Verschiebung der Kennlinie, d. h. keine Veränderung des Voltapotentiales festzustellen, trotzdem die Elektronen durch das Cu_2O hindurch mußten. Dieser Versuch zeigt, daß die Beobachtung der Temperaturabhängigkeit der „Voltaspannung" an einer Cu_2O-Oberfläche nicht etwa durch die hier als möglich aufgeführte Unsauberkeit zu erklären ist. Er beweist die Temperaturgleichheit von Mutterkupfer, Cu_2O und Silberhaut, da sonst eine Thermospannung zu beobachten gewesen wäre. Außerdem zeigt der Versuch noch einmal die Unbeeinflußbarkeit der Kathodenemission durch die Temperatur der Anode.

Als weitere Kontrolle wurde nach einem Einfluß der Elektrometeraufladung durch den von der Temperatur stark abhängenden Widerstand des Kupferoxyduls gesucht. Zwischen Anode und Elektrometer eingeschaltete hochohmige Widerstände änderten an der Größe der gemessenen Aufladezeiten nichts. Diese äußeren Widerstände waren also gegenüber dem inneren Widerstand der Röhre zu vernachlässigen. Hierfür sprach außerdem das Ergebnis mit der Mutterkupfer-Cu_2O-Silberanode und eine Durchrechnung für vorliegende Verhältnisse.

Besprechung des Ergebnisses. Das Ergebnis der Messung besteht darin, daß zwischen heißem und kaltem Kupferoxydul eine Voltaspannung gemessen wird, die bei 100° Temperaturunterschied etwa — 0,15 Volt beträgt.

Wo ist nun der Ort zu suchen, der diese Spannung bedingt? Weder innerhalb des Metalles mit dem Temperaturgefälle, noch innerhalb des gleichtemperierten Kupferoxydulstückes wird er anzunehmen sein. Es bleiben die Grenzflächen Vakuum/Cu_2O (äußere Fläche) und Cu_2O/Metall (innere Fläche) (Fig. 3).

Zusammen mit dem Kontrollversuch an der geschichteten Anode, bei der an Stelle der Grenzfläche Vakuum/Cu_2O die Flächenfolge Vakuum/Metall und Metall/Cu_2O trat, läßt sich ohne weitere vorherige Festlegung auf einen bestimmten theoretischen Standpunkt keine Entscheidung treffen. Die Versuche ließen sich durchaus erklären, sowohl durch eine Temperaturabhängigkeit der Grenzpotentiale an der inneren Fläche als an der äußeren Fläche oder durch eine Summe der beiden. Da der Gegensatz Cu_2O/Metall kleiner ist als der Unterschied Cu_2O/Vakuum — jedenfalls was ihre elektrischen Eigenschaften anbelangt —, so ist man geneigt, den Effekt an die Grenzflächen Cu_2O/Vakuum zu verlegen. Diese mehr obenhin getroffene Entscheidung wird erhärtet durch theoretische Ableitungen. Nach der Fermischen Statistik führt die Berechnung der Thermospannung zwischen Kupferoxydul und Metall unter Benutzung der von Sommerfeld aufgestellten Beziehungen zu dem Ergebnis, daß die Thermospannung vorwiegend durch den temperaturbedingten Abfall der Elektronenkonzentration innerhalb des Kupferoxyduls bestimmt wird[1]). Numerisch ist das Rechenergebnis in bester Übereinstimmung mit der Erfahrung[2]).

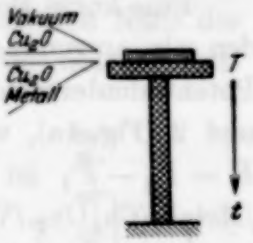


Fig. 3. Modell der Anode mit den Grenzschichten Vakuum/Cu_2O und Cu_2O/Metall und dem Temperaturgefälle T bis t im Metall. XXX Metall, ||| Cu_2O.

Dies ist gleichbedeutend mit der Annahme, daß die Summe der Potentialsprünge an der Grenze Metall-Cu_2O für die eine und Cu_2O-Metall für eine andere Temperatur gegenüber dem „inneren Thermoeffekt" praktisch zu vernachlässigen ist.

Da nun der hier beobachtete Effekt von der gleichen Größe ist wie die Thermospannung Cu_2O/Metall, nämlich etwa 0,1 Volt für 100° Temperaturdifferenz, so wollen wir auch jetzt versuchsweise die Differenz der Potentialsprünge Metall/Cu_2O für verschiedene Temperaturen gegenüber dem Unterschied der Potentialsprünge Cu_2O/Vakuum für die gleichen zwei Temperaturen vernachlässigen.

Berechnung der Voltaspannungen.

Wir gehen von dem früher bei der Berechnung der Thermospannung eines Elementes Metall/Cu_2O/Metall erhaltenen Ergebnis aus. Es ist gleichbedeutend mit der Annahme, daß die Summe der Potentialsprünge an den Grenzen Halbleiter/Metall keinen wesentlichen Beitrag zum gesamten

[1]) G. Mönch, ZS. f. Phys. **83**, 247, 1933. — [2]) G. Mönch u. St. Stechhöfer, ebenda **84**, 59, 1933.

Potential liefert. Damit bleibt die folgende Berechnung auf die Änderung der Elektronenkonzentration beim Übergang von Cu_2O zum Vakuum beschränkt. Daß derartige Berechnungen kaum mehr als die Größenordnung wiedergeben können, soll dabei nicht vergessen werden.

Eine kurze Betrachtung wird die früheren Rechenergebnisse im folgenden als anwendbar erkennen lassen. Die Messungen bestimmen den Potentialunterschied $P_1 - P_2$ der dem Vakuum zugekehrten Oberfläche 1 und 2 (Fig. 4a), wenn die Enden I und II auf gleichem Potential sind. $P = P_2 - P_1$ ist die Spannung der offenen Kette Vakuum/$(Cu_2O)_{T'}$/Metall/$(Cu_2O)_{T'}$/Vakuum. Denken wir uns die Kette anstatt bei I und II geschlossen zwischen 1 und 2, etwa durch ein leitendes (Elektronen-) Gas verbunden (Fig. 4b), dann ist an den Enden II und I die Spannung $P_{II} - P_I = -P_2 + P_1 = -P$.

Gemessen wurde $P_2 - P_1$; die Berechnung wird sich des Modells der Fig. 4b bedienen und $P_{II} - P_I$ bestimmen. Falls die Theorie befriedigen soll, müssen die Ergebnisse, abgesehen vom Vorzeichen, übereinstimmen.

Im Anschluß an die Betrachtungen Eckarts[1]) bestehe auch bei 3 und 4 (Fig. 4b), also außerhalb der Kupferoxyduloberflächen, die endlichen Elektronenkonzentrationen n_3 und n_4. Die Berechnung der Spannung zwischen I und II soll für verschiedene Annahmen über die Größen n_3 und n_4 durchgeführt werden. Diese wird verschieden ausfallen, je nach der Bedeutung und dem numerischen Wert, die wir der äußeren Austrittsarbeit W_a, der Bildkraft geben. Ganz allgemein soll W_a temperaturunabhängig sein. Sie fällt also beim Endergebnis stets heraus und soll deswegen auch in keiner Gleichung mitgeführt werden.

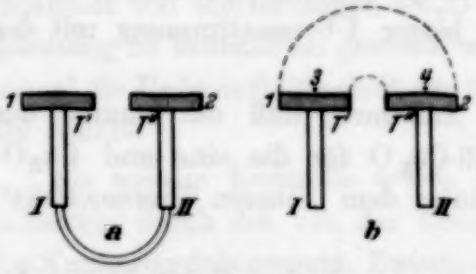


Fig. 4. Hilfsfiguren zu einer Betrachtung, an die sich ein Berechnungsversuch der gemessenen Ergebnisse anschließt.

1. Annahme. Um die Größenordnung der Voltaspannung zu überschlagen, denken wir einmal die Potentialsprünge beim Übergang von 1 zu 3 und von 2 zu 4 fort, also die Kupferoxydulstücke durch eine Strecke mit kontinuierlich sich ändernder Elektronenkonzentration verbunden. Dann entspricht die Zusammenstellung vollständig der eines Thermoelementes Metall/Cu_2O/Metall. Wird für die Elektronenkonzentration des Kupferoxyduls n die Form $n_0 e^{-\frac{eV}{kT}}$ gewählt und hierfür die mittleren Werte

[1]) C. Eckart, ZS. f. Phys. **47**, 38, 1928.

$V = 0{,}3$ Volt und $n_0 = 10^{18}$ eingesetzt, so verläuft $\log n$ zwischen 1 und 2 etwa in der Form, wie sie Fig. 5 zeigt. Für $T'' = 400^0$ und $T' = 300^0$ ist ungefähr [1])

$$P_{II} - P_I = 0{,}1 \text{ Volt}.$$

2. Annahme. Es ist vorstellbar, daß in der unmittelbaren Nähe der Oberfläche eine große Elektronenkonzentration besteht, die mit der Entfernung von ihr stark abnimmt. Die Zahl der Elektronen soll hier beispielsweise an der Oberfläche gleich der in der Oberfläche angenommen, der Minimumwert im Vakuum $(n_V)_{\min} = 10$ angesetzt werden. Den Verlauf der Größe $\log n_V$ gibt Fig. 6 wieder.

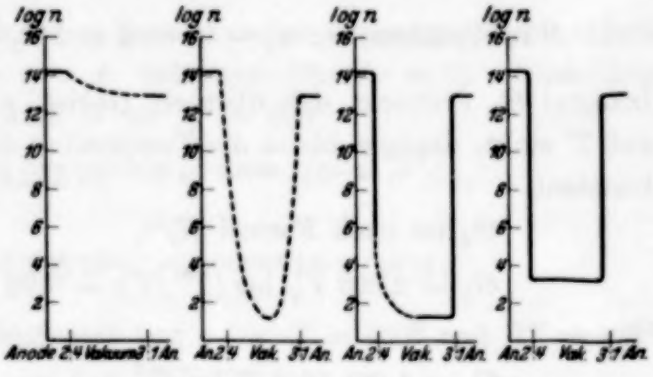


Fig. 5. Fig. 6. Fig. 8. Fig. 9.

Verschiedene Annahmen über den Verlauf von $\log n$ beim Übergang von der heißen Anode 2 über das Vakuum (von 4 bis 3) zur kalten Anode 1 (siehe Fig. 4b).

Im Kupferoxydul sei die Elektronenkonzentration $n = n_0 e^{-\frac{eV}{kT}}$ und $n_0 = 10^{18}$, $V = 0{,}3$ Volt. Dann werde zur Berechnung des Potentials $P_{II} - P_I$ die Elektronenkonzentration im Vakuum n_V in Abhängigkeit von der Temperatur in der Form $n_V = n_{V_0} e^{-\frac{eV_V}{kT}}$ angesetzt.

Die Werte für n_{V_0} und V_V ergeben sich aus den Grenzbedingungen

$$n_{V_0} e^{-\frac{eV_V}{kT'}} = 10 \text{ und } n_0 e^{-\frac{eV}{kT''}} = n_{V_0} e^{-\frac{eV_V}{kT''}}.$$

Hieraus folgt für $T'' = 400^0$ und $T' = 300^0$

$$n_{V_0} = 8 \cdot 10^{53}, \qquad V_V = 0{,}874 \text{ Volt}.$$

Diese Darstellung des Abfalles der Elektronenkonzentration von den Elektrodenoberflächen aus zum Vakuum sagt nicht etwa, daß eine maximale Elektronenkonzentration von $8 \cdot 10^{53}$ anzunehmen sei. Den Größen n_{V_0} und V_V kommt kein physikalischer Sinn zu. Um die gewählten Bedingungen des Abfalles der Elektronenkonzentration im Vakuum von der des Cu_2O aus bis auf 10 pro cm^3 in eine mathematische Form zu bringen, wurde zu der

[1]) G. Mönch, ZS. f. Phys. **83**, 251, 1934.

im Cu_2O angenommenen Konzentrationsänderung mit der Temperatur $n_0 e^{-\frac{\varepsilon V}{kT}}$ noch der Abfall $e^{-\frac{\varepsilon(a+bT)}{kT}}$ zugefügt und in der Form $n_V = n_0 e^{-\frac{\varepsilon V}{kT}} \cdot e^{-\frac{\varepsilon(a+bT)}{kT}}$ geschrieben. Es lassen sich demnach $n_{V_0} = n_0 e^{-\frac{\varepsilon b}{k}}$ und $V_V = V + a$ setzen.

$P_{II} - P_I$ ist die Summe der Integrale $\Theta_2 = \int_2^0 \varepsilon F \, dx$ von 2 bis zum Punkt 0 im Vakuum, wo $n_V = 10$ wird und $\Theta_1 = \int_0^1 \varepsilon F \, dx$ von 0 bis 1. Das Integral Θ_2 erstreckt sich über ein Gebiet, auf dem die Temperatur T'' auf T' sinkt, dagegen bleibt die Temperatur des Integrationsweges von Θ_1 konstant.

Θ_2 ist nach Formel (7)[1]),

$$\Theta_2 = 2{,}303 \, V_V \log (T''/T') = 0{,}92 \text{ Volt}.$$

Θ_1 ist:

$$\Theta_1 = 1{,}98 \cdot 10^{-4} \, T' \log (n_V/n_1) = -0{,}71 \text{ Volt}.$$

Daher ist

$$P_{II} - P_I = 0{,}21 \text{ Volt}.$$

(Für $n_{V\,\min} = 10^4$ wird $P_{II} - P_I = 0{,}18$ Volt.)

3. Annahme. Die Potentialschwelle (W_a), die bisher praktisch überhaupt nicht beachtet wurde ($W_a = 0$), soll jetzt so groß angenommen werden, daß für $T' = 300^0$ nur ein beschränkter Anteil der gesamten freien Elektronen des Kupferoxyduls die genügende kinetische Energie hat, um in das Vakuum zu gelangen. Von einer gewissen Geschwindigkeit $c_{\min}$ an soll die Zahl der gesamten Elektronen des Geschwindigkeitsintervalles zwischen $c_{\min}$ und $c = \infty$ so groß sein, daß sie die Elektronenkonzentration des Kupferoxyduls von $10/cm^3$ bestreitet. Für den Gleichgewichtszustand wird dann auch die Elektronenkonzentration im Vakuum $10/cm^3$ betragen. Durch diese Forderung ist $c_{\min}$ als Grenze eines numerisch bestimmten Integrals festgelegt.

Zur Bestimmung von $c_{\min}$ nehmen wir die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen in der Form

$$N = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi k T}\right)^{3/2} c^2 e^{-\frac{m c^2}{2kT}} dc$$

---

[1]) Formel (7): ZS. f. Phys. **83**, 251, 1933. Das erste Glied wurde wegen seiner geringen Größe vernachlässigt.

an. N ist die Zahl der Elektronen pro cm³ mit der Geschwindigkeit zwischen c und $c + \mathrm{d}c$, wenn n die Gesamtzahl der Elektronen, also $n = n_0 e^{-\frac{eV}{kT}}$ vorstellt. Gesucht ist jetzt $c_{\min}$, für das

$$\int_{c_{\min}}^{c=\infty} 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi k T}\right)^{3/2} c^2 e^{-\frac{mc^2}{2kT}} \mathrm{d}c = 10$$

wird.

Wir lösen die Frage nach der zu bestimmenden Grenze graphisch, indem wir $N/\mathrm{d}c$ in Abhängigkeit von c auftragen (für $\mathrm{d}c = 1$). Nach dem Einsetzen der Konstanten wird N für $T' = 300^0$

$$N_{T'=300^0} = 2{,}375\,10^{-8} c^2 e^{-1{,}0558} \cdot 10^{-14} c^2 \Delta c,$$

für $T'' = 400^0$

$$N_{T''=400^0} = 2{,}773\,10^{-7} c^2 e^{-0{,}8218}\,10^{-14} c^2 \Delta c.$$

Fig. 7 zeigt $N_T/\mathrm{d}c$ in Abhängigkeit von c für $T' = 300^0$ und $T'' = 400^0$. Gesucht ist jetzt $c_{\min}$, für das $n_3 = \int_{c_{\min}}^{c=\infty} N_{T'=300^0}\,\mathrm{d}c = 10$ wird, d. h. die Stelle auf der Abszisse (Fig. 7), von der ab das Integral, erstreckt bis $c = \infty$, den Flächeninhalt 10 hat. Für $c_{\min}$ ergibt sich $5{,}18 \cdot 10^7$ cm/sec, hieraus folgt für $n_4 = \int_{c_{\min}}^{c=\infty} N_{T''=400^0}\,\mathrm{d}c$ der Wert $n_4 = 2{,}4 \cdot 10^5$.

Unter Berücksichtigung dieses Ergebnisses ist der Verlauf der $\log n$-Kurve etwa wie der in Fig. 8. An der Oberfläche beim Übergang von 2 zu 4 fällt $\log n$ von 14,25 auf 5,38, senkt sich weiter auf 1 und springt beim Übergang von 3 zu 1 auf 12,96 zurück. Das Potential $P_{II} - P_I$ ist wieder die Summe der Integrale Θ_1 und Θ_2 über die stetigen Gebiete. Hinzu kommen aber noch Θ_3 und Θ_4, die Integrale für die Stellen, wo n_1 auf n_3 und n_2 auf n_4 springen. Zur Berechnung wird der Verlauf von n_V zwischen den Elektroden wie früher in der Form $n = n_{V_0} e^{-\frac{eV}{kT}}$ mit den Grenzbedingungen $T'' = 400^0$, $n_V = 2{,}4 \cdot 10^5$ und $T' = 300^0$, $n_V = 10$ angesetzt.

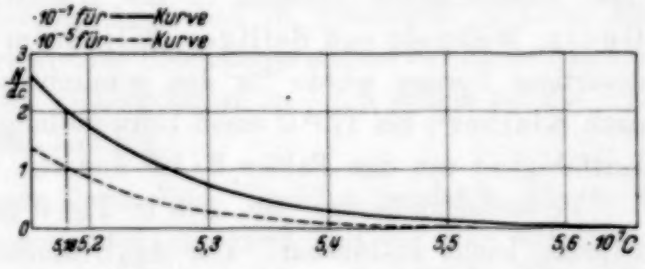


Fig. 7. Kurven zur Bestimmung von N, der Zahl der Elektronen in 1 cm³ Cu_2O, deren Geschwindigkeiten zwischen c und $c + \mathrm{d}c$ liegen. (——: für $T = 400^0$, - - - -: für $T = 300^0$ absol.).

Es ergibt sich:

$$n_{V_0} = 10^{17{,}55}, \qquad V = 1{,}054 \text{ Volt}$$

und somit

$$\Theta_2 = 0{,}294, \quad \Theta_1 = 0$$

und die Differenz $\Theta_3 + \Theta_4$ zu etwa $-1 \cdot 10^{-2}$ Volt; schließlich ist

$$P_{II} - P_I = 0{,}28 \text{ Volt}.$$

4. Annahme. Die Potentialschwelle (W_a) sei derart hoch, daß so gut wie keine Elektronen in das Vakuum gelangen. Die Elektronenkonzentration im Vakuum sei durch den Elektronenstrahl entsprechend den hier gewählten Versuchsbedingungen zu $n = 10^3$ bestimmt. Der Verlauf von $\log n$ zwischen 1 und 2 ist aus Fig. 9 zu entnehmen.

$P_{II} - P_I$ ergibt sich[1]) zu 0,30 Volt.

Die vier verschiedenen Annahmen, die sich in den angenommenen Übergängen zwischen einem Kupferoxydulstück der einen zu dem gleichen einer anderen Temperatur im Vakuum unterscheiden, führen auf die gleiche Größenordnung der berechneten Spannung. Die Änderung der Voltaspannungsdifferenz ist nach den theoretischen Ableitungen von der Größe 0,1 bis 0,3 Volt für 100° Temperaturdifferenz. Die Versuchsergebnisse bestätigen diese Vermutung, denn die gemessenen Änderungen schwanken zwischen 0,1 und 0,15 Volt auf 100° Temperaturunterschied.

Anhang.

Voltaspannung an Ag_2S.

Fragestellung. Metalle zeigen an den Stellen ihrer Phasen- oder Modifikationsänderungen Sprünge in der Austrittsarbeit, wie Arbeiten von Goetz, Wehnelt und Seiliger, Siljeholm und anderen[2]) belegen. Ein derartiger Sprung wurde für den gemischten Leiter Ag_2S gesucht, der nach Klaiber[3]) bei 179° C einen Umwandlungspunkt hat, an dem sich die Leitfähigkeit um den Faktor $3 \cdot 10^2$ ändert.

Versuchsanordnung. Mit dem in Fig. 3 gezeichneten Rohr[4]) war die Messung leicht ausführbar. Das Ag_2S mußte auf dem Kupfertisch, der gleichzeitig als Anode diente, befestigt und hier bis über die Umwandlungstemperatur erhitzt werden. Eine Bestimmung der Kennlinie vor und nach der Umwandlung ließ entscheiden, ob die Voltaspannung sich mit der Modifikationsänderung ändert.

---

[1]) G. Mönch u. St. Stechhöfer, a. a. O. — [2]) A. Goetz, ZS. f. Phys. **53**, 494, 1929; A. Wehnelt u. S. Seiliger, ebenda **38**, 443, 1926; G. Siljeholm, Ann. d. Phys. **10**, 178, 1931. — [3]) F. Klaiber, Ann. d. Phys. **3**, 229, 1929. — [4]) G. Mönch, ZS. f. Phys. **90**, 433, 1934.

Versuchsstoffe. Die Untersuchung fand an Silberplatten statt, die oberflächlich in Ag_2S verwandelt waren. Die Temperatur wurde am Silber mit dem Thermoelement bestimmt.

Ergebnisse. Die Messungen ließen keinen Sprung der Voltaspannung beobachten, der größer als $^1/_{100}$ Volt gewesen wäre. Wahrscheinlich ist er sogar kleiner als $^1/_{500}$ Volt[1]).

Die Behauptung Fleischmanns[2]), daß kein Sprung an dem Umwandlungspunkt auftrete, die sich nur auf überschlägige Versuche stützt, kann hier nach Messungen größerer Empfindlichkeit bestätigt werden. Eine begründete Erklärung für dieses gegenüber dem Cu_2O unterschiedliche Verhalten läßt sich nicht geben, da die Verhältnisse beim Ag_2S viel weniger einfach liegen; es lassen sich allerhöchstens Vermutungen aussprechen:

Die Ergebnisse an Cu_2O, die eine Abhängigkeit der Voltaspannung von der Temperatur ergaben, wurden in den vorhergehenden Betrachtungen durch folgende Annahme zu erklären versucht. Der Potentialsprung an der Grenze Cu_2O/Metall für die Temperatur T' wird im Vergleich zu dem Potentialsprung derselben Grenze für die höhere Temperatur T'' als unwesentlich verschieden angesehen, die Differenz dieser beiden Potentialsprünge als klein gegenüber der Differenz der Sprünge Cu_2O/Vakuum für T' und T''. Diese Annahme wurde ausführlich begründet.

Bei Ag_2S kann diese Behauptung nicht ohne weiteres aufrechterhalten werden. Für eine derartige Aussage fehlt das notwendige Versuchsmaterial und die Kenntnis der für die Rechnung notwendigen Größen. Außerdem ist die Behandlung des Falles Ag_2S wegen seiner gemischten Leitfähigkeit weniger einfach. Es erscheint durchaus möglich, daß der Potentialsprung $(W_a - W_i)$ an der Grenze Ag/Ag_2S sich in wesentlich gleichem Maße mit der Temperatur ändert wie der Potentialsprung an der Stelle Ag_2S/Vakuum. Die hier mitgeteilten Meßergebnisse an Ag_2S weisen auf die Wahrscheinlichkeit dieser Möglichkeit hin.

Der Großzügigkeit von Herrn Prof. Gudden verdanke ich es, daß mir neben den Assistentenpflichten genügend Zeit für eine selbständige, langwierige und im Erfolg besonders ungewisse Arbeit blieb. Herrn Prof. P. Pringsheim bin ich zu besonderem Dank verpflichtet für die Überlassung seines eigenen Quadrantenelektrometers. Den Vereinigten Sauerstoffwerken G. m. b. H., Nürnberg, danke ich für die kostenlose flüssige Luft.

Erlangen, Physikalisches Institut der Universität, Juni 1934.

---

[1]) Auch am Umwandlungspunkt von AgJ bei 146° wurde kein Sprung festgestellt. — [2]) R. Fleischmann, Ann. d. Phys. **5**, 73, 1930.

Protonenemission durch Bor und Phoshor unter der Einwirkung energiereicher α-Strahlen.

Von **R. F. Paton** in Urbana, Illinois.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Juli 1934.)

Bor und Phosphor wurden mit α-Strahlen von 8,6 cm Reichweite beschossen und die Energien der dabei emittierten Protonengruppen für Winkel von 90°, teilweise auch für Winkel von 0°, mit Hilfe eines Proportionalzählers gemessen. Gleichartige Messungen wurden auch für α-Strahlen kürzerer Reichweite durchgeführt. Die gefundenen Werte sind am Schluß der Arbeit in § 7 zusammengestellt.

§ 1. Einleitung. Seit einer Reihe von Jahren ist bekannt, daß der Borkern bei Beschießung mit α-Strahlen Protonen hoher Energie emittiert. Dabei fängt der Borkern das α-Teilchen ein und wandelt sich in ein anderes Element um. Die Geschwindigkeit bzw. Reichweite der Protonen hängt von der Energie der α-Strahlen sowie von der speziellen Art der Kernumwandlung ab. Außerdem spielt der Winkel, unter dem das Proton relativ zur α-Strahlrichtung emittiert wird, eine erhebliche Rolle. Bothe und Fränz[1]) haben gezeigt, daß die Protonen des Bors mit wohldefinierten Geschwindigkeiten emittiert werden. In mehreren Arbeiten anderer Autoren wurde dieses Ergebnis bestätigt. Im einzelnen ist jedoch die Übereinstimmung verschiedener Forscher noch wenig befriedigend, was in Anbetracht der experimentellen Schwierigkeiten auch kaum überraschen kann. Unter gut definierten geometrischen Bedingungen ist nämlich die Ausbeute an Protonen sehr klein, so daß sich alle Messungen über lange Zeiten erstrecken. Auch gelingt es nicht, in der Vorwärtsrichtung die sogenannten „natürlichen Protonen" auszuschalten, die durch den Stoß der α-Strahlen auf die immer vorhandenen Wasserstoffatome entstehen. Wie schwerwiegend dies ist, wird deutlich aus den Versuchen von Pollard (l. c.), bei dem die beobachtete Protonenzahl aus Bor nur einen kleinen Bruchteil der Gesamtzahl der auftretenden Protonen ausmachte. Zwar lassen sich die natürlichen Protonen ausschalten, wenn man senkrecht zur α-Strahlrichtung beobachtet; man muß aber dann in Kauf nehmen,

---

[1]) W. Bothe u. H. Fränz, ZS. f. Phys. **43**, 456, 1927; **49**, 1, 1928; H. Fränz, ebenda **63**, 370, 1930; W. Bothe, ZS. f. Phys. **63**, 381, 1930; J. C. Chadwick, J. E. R. Constable u. E. C. Pollard, Proc. Roy. Soc. London (A) **130**, 463, 1930; F. Heidenreich, ZS. f. Phys. **86**, 675, 1933; E. C. Pollard, Phys. Rev. **45**, 555, 1934.

daß die Energie der auszuzählenden Protonen wesentlich kleiner ist als in der Vorwärtsrichtung.

Die Resultate, welche Haxel[1]) bei Aluminium mit einem Proportionalitätszähler von Geiger und Zahn[2]) und mit den energiereichen α-Strahlen des Thor C′ erhalten hat, ließen erwarten, daß in dieser Weise auch die Protonenemission des Bors geklärt werden könnte. Vor allem mußten bei der hohen α-Energie auch die unter 90° emittierten kurzreichweitigen Protonen immer noch genügend Geschwindigkeit besitzen, um einer exakten Messung zugänglich zu sein. Jedenfalls konnte die Energie der schon bekannten Gruppen auf diese Weise mit größerer Genauigkeit ausgemessen werden; außerdem bestand die Möglichkeit, weitere Gruppen, die der Beobachtung bisher entgangen waren, aufzufinden.

§ 2. Beschreibung der Apparatur. Die hier benutzte Apparatur entsprach im wesentlichen der Versuchsanordnung, die Haxel (l. c.) bei seinen kürzlich veröffentlichten Messungen benutzt hatte. Die wichtigen Teile der Apparatur sind aus Fig. 1 ersichtlich. Die mit Thor B+C aktivierte Strahlenquelle befand sich an der Stelle P unter einer evakuierten Glasglocke G. Ein kleiner Bleikonus Pb war zwischen dem Präparat P und dem Fenster eingeschaltet, um die β-Strahlen nach Möglichkeit von dem Zähler Z abzuhalten. Nach Durchtritt durch das Fenster F durchsetzten die Protonen den Luftspalt A, in den die Absorptionsfolien gelegt wurden, und gelangten dann durch Fenster F' in den mit Argon gefüllten Zähler Z. Die Fenster F und F' bestanden aus Glimmer und waren dick genug, um alle α-Strahlen abzubremsen. Das gesamte Luftäquivalent der Fenster F und F' und des Luftspaltes A betrug $19{,}5 \pm 0{,}5$ cm; dabei ist auch eingerechnet, daß der Zähler erst dann ansprach, wenn die Protonen 2 cm in ihm durchlaufen hatten.

Zur Herstellung des Borpräparats wurde amorphes Bor in Alkohol aufgeschwemmt und mit dieser Paste die Innenseite eines dünnen Papierkegels bestrichen. Das Luftäquivalent des Papiers betrug 1 cm und stieg nach Auftragen der Borschicht auf nahezu 2 cm an. Der trockene Kegel B wurde in der aus Fig. 1 ersichtlichen Weise derartig montiert, daß seine Fläche so nahe als möglich mit einer durch P und F' gehenden Kugelfläche zusammenfiel. Die von dem Bor emittierten Protonen konnten dann den Zähler nur erreichen, wenn ihre Bahn rechtwinklig zur α-Strahlrichtung verlief.

[1]) O. Haxel, ZS. f. Phys. **83**, 323, 1933; **88**, 346, 1934. — [2]) H. Geiger u. H. Zahn, Handb. d. Physik XXII/2, S. 163, 2. Aufl.

Die Geometrie der ganzen Anordnung wurde so weit verfeinert, als es mit der zur Verfügung stehenden Präparatstärke (mittlere Anfangsaktivität 2,3 mg Ra Äquivalent) verträglich war. Es ließ sich erreichen, daß die in den Zähler gelangenden Protonen maximal um nur $\pm 10^0$ von dem Mittelwert 90^0 abwichen. Der Winkel, unter dem die schnellsten Protonen einer jeden Gruppe in den Zähler eintraten, betrug somit keinesfalls weniger als 80^0. Eine einfache Rechnung auf Grund der Erhaltungssätze von Energie und Impuls und unter Berücksichtigung des Geschwindigkeitsverlustes der α-Strahlen in der Borschicht ergibt, daß eine Protonengruppe mit einer gemessenen maximalen Reichweite von 40 cm auch noch Protonen mit Reichweiten bis herab zu 25 cm enthält, so daß also die Reichweitenstreuung in diesem Falle 15 cm beträgt. Für Protonen mit maximaler Reichweite von 80 cm beläuft sich die Streuung auf 20 cm, während für maximale Reichweiten kleiner als 40 cm die Streuung unter 15 cm liegt. Weiter zeigt eine einfache Überlegung, daß innerhalb derselben Gruppe sich die verschiedenen Reichweiten einigermaßen gleichmäßig auf die zugehörigen Protonen verteilen. Es ist somit klar, daß zwei gleich intensive Protonengruppen, deren maximale Reichweiten sich um weniger als 15 cm unterscheiden, nicht mehr getrennt werden können. Dieser Mangel hätte nur durch Verbesserung der Strahlengeometrie sich beheben lassen; alle Versuche in dieser Richtung scheiterten jedoch an der unzureichenden Intensität der Strahlenquelle. Bei fast allen Messungen mußte es daher bei der aus Fig. 1 zu entnehmenden Geometrie verbleiben.

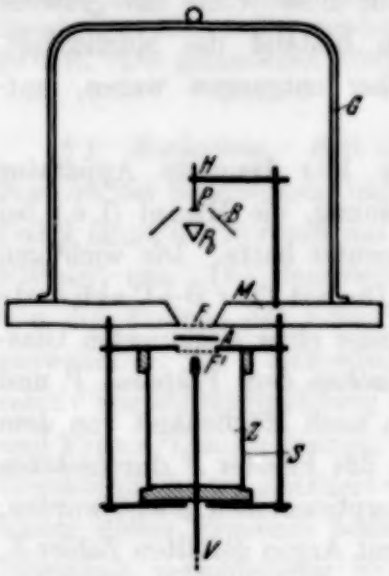


Fig. 1. Versuchsanordnung.

§ 3. Durchführung der Versuche. Es wurde zunächst die Strahlenquelle in die Apparatur derartig eingesetzt, daß die aktivierte Fläche in die Ebene des oberen Kegelrandes B zu liegen kam. Dann wurde die Glocke ausgepumpt und die Zählspannung von etwa 4000 Volt so einreguliert, daß nur Protonen, aber keine β-Strahlen registriert wurden. Zur Aufnahme einer Kurve wurden dann genau ausgemessene Glimmer- oder Aluminiumfolien bei A in wachsender Zahl in den Strahlengang eingeschaltet und jeweils die noch durchtretende Protonenzahl mit dem Zähler bestimmt. Im allgemeinen wurde für jeden Zentimeter der Reichweite eine Zählung

vorgenommen und, soweit die Intensität nicht allzu schwach war, mehrfach wiederholt. Jeder Kurvenpunkt wurde so je nach Wichtigkeit mit 100 bis 2000 gezählten Teilchen belegt. Mußte das Präparat gewechselt werden, so wurde durch wiederholte Messung ein und desselben Punktes der Anschluß hergestellt.

Die Apparatur arbeitete während der ganzen Dauer der Versuche überraschend gleichmäßig; dies mag vor allem davon herrühren, daß die Temperatur des Meßraumes sich während eines Tages nur selten um mehr als 1° C änderte. Der Nulleffekt des Zählers wurde bei Anwesenheit des Präparats unter Einschaltung eines 1 mm starken Bleistreifens bei *A* wiederholt über zehn bis zwölf Stunden gemessen und kleiner als 0,1 Teilchen pro Minute befunden. War auch das Präparat entfernt, so sank der Nulleffekt in der Regel noch um weitere 10% ab. Dies ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, daß bei Anwesenheit des Präparats vereinzelt auch Neutronen im Zähler Ausschläge hervorriefen.

§ 4. Meßergebnisse mit Bor. Es wurden Reichweitekurven der Protonen aus Bor aufgenommen für Thor C′-α-Strahlen mit der vollen Reichweite von 8,6 cm, ferner solche für α-Strahlen von 7,6, 6,1 und 5,2 cm Reichweite. Die verkürzten Reichweiten wurden in der Weise hergestellt, daß zwischen *B* und *P* geeignete Absorptionsfolien eingeschaltet wurden.

Am aussichtsreichsten waren selbstverständlich die Messungen mit voller α-Strahlreichweite, auf die darum auch die meiste Zeit verwandt wurde. Aus allen Zählungen wurden Mittelwerte gebildet und in das Diagramm, Fig. 2, eingetragen. Kurve *A* entspricht α-Strahlen von 8,6 cm Reichweite und stützt sich auf 50000 gezählte Protonen. Die Meßpunkte im Gebiet von 20 bis 54 cm Reichweite zeigen eine geringere Streuung als die anschließenden Teile der Kurve. Dies hat seinen Grund darin, daß dort, wo die Kurve eine Auflösung in verschiedene Gruppen zuließ, auch mehr Zählungen vorgenommen wurden[1]). Wegen der sehr geringen Intensität konnten für Reichweiten von 54 bis 100 cm die Punkte teilweise nur mit 50 Protonen belegt werden, was ihre große Streuung verständlich macht. Trotzdem kann kein Zweifel herrschen, daß in diesem Gebiet nur eine einzige Protonengruppe vorhanden ist.

---

[1]) Dr. Haxel hat mir freundlicherweise gestattet, die Messungen für den Bereich von 11 bis 20 cm an seiner Apparatur durchzuführen. Die somit unter ganz anderen Verhältnissen gemessenen Punkte schließen sich aufs beste an die übrigen Punkte der Kurve *A* an. Dies zeigt erneut, wie zuverlässig die Apparaturen arbeiteten.

Kurve B der Fig. 2 zeigt die Ergebnisse mit α-Strahlen von 7,6 cm Reichweite. Es sind hier vier Kurven zusammengefaßt, die an vier aufeinanderfolgenden Tagen aufgenommen worden sind. Die Meßpunkte liegen zwar weiter auseinander als in Kurve A, zeigen aber nur geringe Schwankungen. Es rührt dies wesentlich daher, daß bei dieser Meßreihe die Versuchsbedingungen in besonderem Maße konstant gehalten werden konnten. Insbesondere konnten die Kurven mit einem einzigen Borkegel

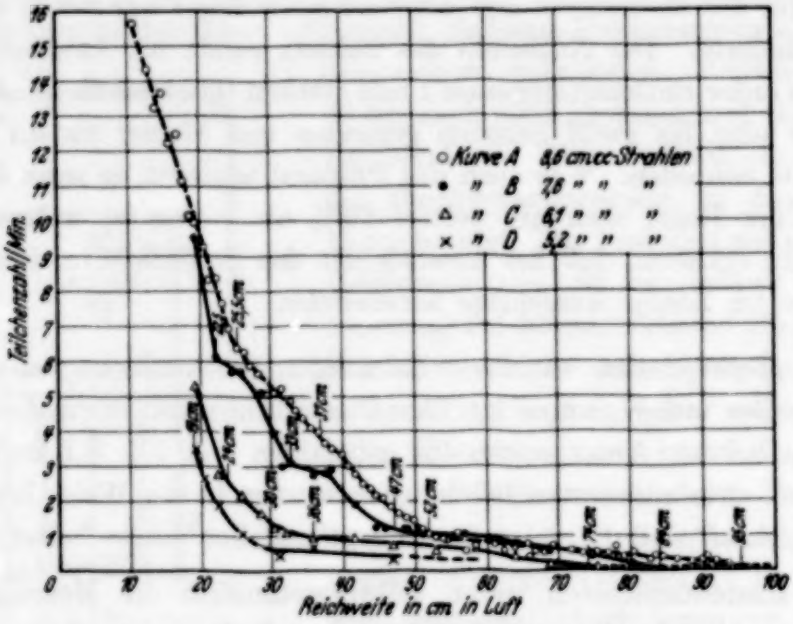


Fig. 2. Absorption der aus Bor emittierten Protonen; Auslösung durch α-Strahlen von Thor C.

durchgemessen werden, während es sonst öfters vorkam, daß der recht zerbrechliche Kegel in sich zusammensank und erneuert werden mußte. Aus diesen Gründen erscheint Kurve B besonders gut gesichert.

Bei Kurve C waren zwischen Präparat und Borschicht 2,5 cm Aluminium eingeschaltet, so daß die auf das Bor auftreffenden α-Strahlen nur mehr eine Reichweite von 6,1 cm besaßen. Auch diese Kurve ist das Mittel aus vier Kurven, die an vier aufeinanderfolgenden Tagen mit demselben Borpräparat aufgenommen wurden. Infolge der viel geringeren Teilchenzahl war eine Beschränkung in der Zahl der Meßpunkte erforderlich.

Zur Sicherung der Kurve C wurde auch eine Messung mit einem mit Radon gefüllten Glaskügelchen von 1 cm Luftäquivalent ausgeführt (Fig. 3). Die aus diesem Präparat austretenden Ra C-α-Strahlen hatten praktisch dieselbe Reichweite wie die Thor C'-α-Strahlen bei Kurve C der Fig. 2, so daß ein unmittelbarer Vergleich zulässig ist. Die Übereinstimmung

zwischen der Kurve C in Fig. 2 mit der in Fig. 3 gegebenen Kurve ist recht befriedigend, wenn man berücksichtigt, daß die bei 53 cm endende Protonengruppe von den α-Strahlen des Ra A und des Radons herrühren muß.

Kurve D in Fig. 2 wurde mit α-Strahlen aufgenommen, deren Reichweite auf 5,2 cm reduziert war. Diese Reichweite entspricht nahezu der Reichweite der Thor C-Strahlen aus dem unbedeckten Präparat. Es war somit die Möglichkeit gegeben, die Kurve A für den von den Thor C-Strahlen herrührenden Effekt zu korrigieren. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Zahl der Thor C-Strahlen nur halb so groß ist als die Zahl der Thor C'-Strahlen, so daß also Kurve D nur in ihrer halben Höhe von Kurve A abzuziehen ist. Die Korrektion ist also belanglos und ohne Einfluß auf die

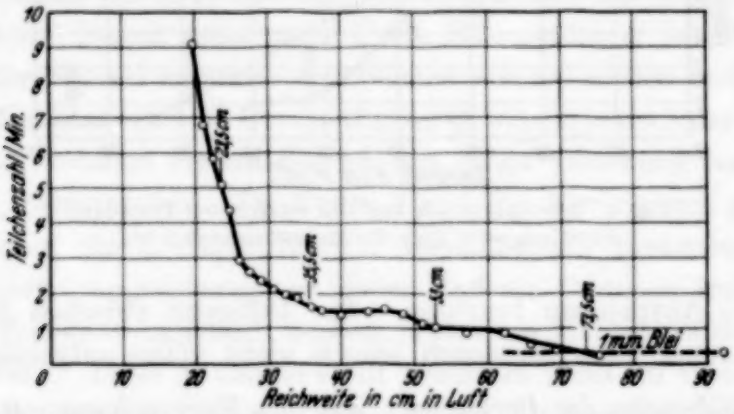


Fig. 3. Absorption der aus Bor emittierten Protonen; Auslösung durch eine Radon-Strahlenquelle.

aus Kurve A zu ziehenden Folgerungen. Darum wurde auch darauf verzichtet, Kurve D eingehend durchzumessen; doch sind die ersten vier Punkte jeweils mit über 1000 Teilchen belegt.

Außer den beschriebenen Messungen für Winkel von 90° wurde auch ein Versuch an den in Richtung der α-Strahlen emittierten Protonen ausgeführt. Leider war bei befriedigender Versuchsgeometrie die Ausbeute an Protonen aus Bor verglichen mit den sogenannten „natürlichen Protonen" so gering, daß nur Messungen für Reichweiten über 40 cm zu brauchbaren Resultaten führten. Die Gruppe von 52 cm Reichweite (Kurve A, Fig. 2) kam auch jetzt deutlich heraus; sie ist an dem Knick der Kurve A in Fig. 4 bei etwa 80 cm deutlich zu erkennen. Der Knick bei 40 cm ist dem Reichweitenende der natürlichen Protonen zuzuschreiben. Zu Vergleichszwecken ist aus Fig. 2 ein Teil der unter 90° aufgenommenen Kurve A hier als Kurve B wiederholt. Nun ergibt die Rechnung, daß das Ende der Protonengruppe, welches für 90° (Kurve B) bei 52 cm gefunden wurde, sich für 0°

(Kurve *A*) zu 85 cm verschoben haben sollte. Dies stimmt schlecht zu dem experimentellen Befund. Es mag sein, daß die große Zahl der β-Strahlen, welche bei Abwesenheit des Bleikonus *Pb* in den Zähler fiel, für die Differenz verantwortlich ist. Wegen dieser intensiven β-Strahlen mußte der Zähler bei geringerer Spannung als sonst betrieben werden; dies hatte wieder zur Folge, daß die Protonen etwa 2 cm tiefer in ihn eindringen mußten, bevor

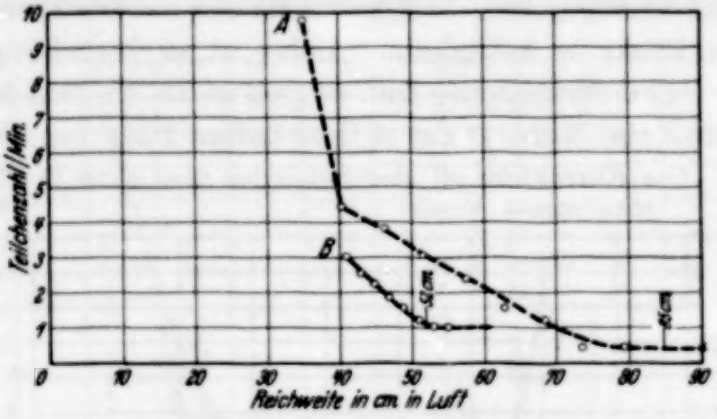


Fig. 4. Absorption der aus Bor emittierten Protonen: Strahlenquelle Thor C; Emissionswinkel 0°.

sie ihn zum Ansprechen brachten. Die Differenz zwischen Experiment und Berechnung kann hierdurch jedoch nicht völlig aufgeklärt werden.

§ 5. Diskussion der Borkurven. Aus den Kurven kann mit Sicherheit entnommen werden, daß die von Bor emittierten Protonen scharf definierten Gruppen angehören. Aus Kurve *A*, Fig. 2, lassen sich sofort die Reichweitenenden dreier solcher Gruppen entnehmen, die durch Pfeile bei 95, 52,0 und 25,5 cm hervorgehoben sind. Falls unterhalb 25,5 cm noch weitere Gruppen vorhanden sein sollten, so besteht wenig Aussicht, sie zu trennen, es sei denn, daß mit stärkeren Präparaten die geometrischen Bedingungen des Versuches noch wesentlich verbessert werden können. Auch für die bei 95 cm endende Gruppe ist anzunehmen, daß sie einfach ist; jedenfalls kann der relativ breite Abfall zwischen 70 und 95 cm ungezwungen aus der Versuchsgeometrie und aus dem Hinzutreten der von Thor C herrührenden Protonengruppe erklärt werden.

Was den breiten und gleichmäßigen Abfall der Kurve *A* (Fig. 2) zwischen 25,5 und 52,0 cm anlangt, so ist festzustellen, daß er jedenfalls durch die 52,0 cm-Gruppe allein nicht zu erklären ist, es müssen vielmehr in dem angegebenen Bereich mindestens zwei Gruppen endigen. Schon die Annahme, daß nur *eine* weitere Gruppe vorhanden ist, die an der bei 37 cm vorhandenen leichten Knickstelle endigt, ist ausreichend, um den

experimentellen Befund vollständig zu erklären. Für die Existenz dieser Gruppe sind aber auch in den übrigen Kurven der Fig. 2 (bei 33 bzw. bei 24 cm) sowie in der mit Ra C aufgenommenen Kurve (Fig. 3, bei 23,5 cm) deutliche Anzeichen vorhanden.

Tabelle 1 ist unter der Voraussetzung errechnet, daß bei der Einfangung des α-Teilchens und der damit verbundenen Ausstoßung eines Protons Energie und Impuls erhalten bleiben. Es gilt dann die Beziehung:

$$v_P^2 - \frac{2\,m_a\,m_P}{m_P\,m_K + m_P^2}\,v_a\,v_P\cos\Theta - \frac{2\,m_K}{m_P\,m_K + m_P^2}\,Q - \frac{m_a\,m_K - m_a^2}{m_P\,m_K + m_P^2}\,v_a^2 = 0,$$

wobei v_P und v_a die Geschwindigkeiten von Proton und α-Teilchen, m_a, m_P, m_K die Massen des α-Teilchens, des Protons und des neugebildeten Kernes bedeuten. Ferner seien unter Q die Energietönung des Prozesses und unter Θ der Winkel zwischen den Bahnen von α-Teilchen und Proton verstanden. Man kann also die Energietönung Q, welche je nach der Energie der emittierten Protonen verschieden ist, aus obiger Gleichung berechnen, falls v_P und v_a bekannt sind. Da Kurve A von Fig. 2 am besten gesichert erscheint, wurden die Q-Werte für die verschiedenen Protonengruppen aus ihr errechnet. Angenommen ist dabei, daß die Protonen immer von dem leichten Borisotop emittiert werden, wobei ein Kohlenstoffisotop der Masse 13 entsteht. Diese Annahme steht jedenfalls nicht im Widerspruch zu irgendeinem experimentellen Befund. Als Streuwinkel wurde der kleinste mögliche Winkel, nämlich 80°, zugrunde gelegt. Die v_P-Werte wurden aus den beobachteten Werten R_P auf Grund neuerer Daten von Duncanson[1]) berechnet.

Tabelle 1.

Energietönung der verschiedenen Protonengruppen von Bor.

1	2	3	4	5	6	7
Q e-Volt · 10^{-6}	$R_a = 8{,}6$ cm R_P beobachtet cm	$R_a = 7{,}6$ cm R_P berechnet cm	$R_a = 6{,}1$ cm R_P berechnet cm	$R_a = 6{,}0$ cm R_P berechnet cm	$R_a = 5{,}2$ cm R_P berechnet cm	$R_a = 3{,}7$ cm R_P berechnet cm
3,10	95,0	84,0	74,0	73,5	—	53,0
0,35	52,0	47,0	36,0	35,5	30,0	[12,5]
— 0,78 ?	37,0	33,0	24,0	23,5	[19,0]	—
— 1,86	25,5	22,5	—	—	—	—

R_a = Reichweite des α-Teilchens.
Q = Energietönung des Umwandlungsprozesses.
R_P = Reichweite des Protons.

[1]) W. E. Duncanson, Proc. Cambr. Phil. Soc. **30**, 102, 1934.

Die beiden ersten in Tabelle 1 eingetragenen Werte für die Energietönung Q stimmen mit den neuesten von Chadwick gemessenen Werten völlig überein. Die vierte Gruppe ist in Übereinstimmung mit einer von Bothe gefundenen Gruppe, die auch von Heidenreich bestätigt wird. Allerdings findet Bothe diese Gruppe bei α-Strahlreichweiten von 3,8 cm nur in der Vorwärtsrichtung.

Nachdem in der angegebenen Weise die Werte der Energietönung festgelegt worden waren, wurden nunmehr umgekehrt aus der Gleichung die Reichweiten der vier Protonengruppen bei Anregung durch α-Strahlen kürzerer Reichweite berechnet. Die gefundenen Werte sind in den Spalten 3 bis 7 eingetragen und in den Kurven durch vertikale Pfeile vermerkt. Man sieht, daß in der Tat die auf Grund der Kurve *A* errechneten Reichweitenenden in den Kurven *B*, *C* und *D* der Fig. 2 heraustreten; dies ist auch bei der mit der Radonquelle aufgenommenen Kurve von Fig. 3 der Fall. Selbst die dritte, noch nicht völlig gesicherte Gruppe ist in allen Kurven, wenn auch nur schwach, angedeutet.

Die Ausbeute wurde für den höchsten Punkt der Kurve *A* von Fig. 2 zu $3 \cdot 10^{-6}$ Protonen pro α-Teilchen berechnet, eine Zahl, die sich mit Angaben anderer Forscher einigermaßen deckt. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß für dieselbe Gruppe die Ausbeute von der α-Strahlenenergie praktisch unabhängig ist. So gab die Gruppe mit $Q = 3{,}1 \cdot 10^6$ e-Volt eine Ausbeute von nahezu ein Proton pro Minute für α-Strahlen mit Reichweite 6,1, 7,6 und 8,6 cm. Die Ausbeute für die zweite Gruppe mit $Q = 0{,}35 \cdot 10^6$ e-Volt betrug fast genau 3 Protonen pro Minute für jede α-Strahlreichweite. Schließlich zeigen Kurve *A* und *B* ebenfalls eine gleich große Ausbeute für die neue Gruppe 3, deren Existenz dadurch eine weitere Stütze erfährt.

§ 6. Ergebnisse bei Phosphor. In der Arbeit von Chadwick, Constable und Pollard (l. c.) wird festgestellt, daß bei Beschießung von Phosphor mit α-Strahlen von 3,8 cm Reichweite *eine* Protonengruppe auftritt. Es war daher von Interesse, auch den Phosphor einmal in derselben Weise wie Bor zu untersuchen. Zu dem Zweck wurde roter Phosphor mit Alkohol aufgeschwemmt und ebenso wie bei Bor die Paste auf die Innenseite eines dünnen Papierkegels aufgetragen. Wieder wurde die Protonenemission unter 90° gemessen, wobei sich überraschenderweise eine ebenso große Ausbeute wie bei Bor ergab.

Die für α-Strahlen von 8,6, 7,6 und 5,2 cm Reichweite gemessenen Kurven sind in Fig. 5 wiedergegeben. Sowohl Kurve *A* (α-Reichweite 8,6 cm) als auch Kurve *B* (α-Reichweite 7,6 cm) zeigen deutlich drei

Protonengruppen. Kurve C dagegen, welche mit α-Strahlen von 5,2 cm Reichweite aufgenommen ist, läßt nur eine Gruppe erkennen; die zweite Gruppe, welche sich hätte bemerkbar machen sollen, fehlt in der Kurve. In derselben Weise wie für Bor wurde dann auch für Phosphor mit Hilfe der in § 5 angegebenen Gleichung die Energietönung der verschiedenen Prozesse berechnet, wobei die Protonenreichweiten wieder aus Kurve A (Fig. 5) entnommen wurden. Unter Zugrundelegung der so gefundenen Q-Werte wurden dann ebenfalls die Protonenreichweiten für den Fall der

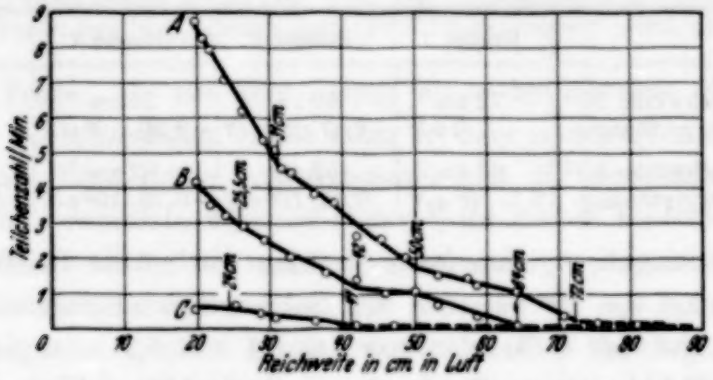


Fig. 5. Absorption der aus Phosphor emittierten Protonen; Auslösung durch α-Strahlen von Thor C.

Beschießung mit α-Strahlen von 7,6 und 5,2 cm Reichweite berechnet. Die gefundenen Werte sind in den Kurven wieder durch vertikale Pfeile verzeichnet.

Die Übereinstimmung der Kurven A und B ist recht befriedigend, aber auch in Kurve C tritt die längste Gruppe noch deutlich heraus. Die Werte für die Energietönungen der drei Prozesse (lange, mittlere und kurze Reichweite) sind 0 e-Volt bzw. $-1{,}47 \cdot 10^6$ bzw. $-2{,}96 \cdot 10^6$ e-Volt.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen bei Bor scheint bei Phosphor die Ausbeute für jede Protonengruppe mit wachsender Energie der α-Strahlen zuzunehmen. Vielleicht hängt damit auch zusammen, daß in Kurve C die zu der Energietönung $-1{,}47 \cdot 10^6$ e-Volt gehörende Gruppe mit 24 cm Reichweite überhaupt nicht in Erscheinung trat.

Es sei ferner bemerkt, daß Kurve A bei 72 cm noch nicht vollständig auf 0 abgesunken ist. Sowohl bei 75 cm wie bei 81 cm wurden Protonenzahlen gefunden, die um den Faktor 2 über dem Nulleffekt lagen; diesem Befund ist durch eine gestrichelte Linie Ausdruck gegeben. Ob wirklich eine weitere Protonengruppe vorliegt, konnte mit dem zur Verfügung stehenden Präparat nicht erwiesen werden, zumal bei Phosphor einzelne Ausschläge möglicherweise auch von Neutronen herrühren können.

Chadwick, Constable und Pollard geben an, daß die von ihnen gefundene Gruppe eine kleine positive Energietönung habe. Wahrscheinlich ist ihre Gruppe mit der hier gefundenen Gruppe der Energietönung 0 identisch.

§ 7. Zusammenfassung. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit sind:

1. Bor und Phosphor emittieren, wenn sie mit α-Strahlen von Thor C′ beschossen werden, die folgenden Protonengruppen:

		Gruppe 1	Gruppe 2	Gruppe 3	Gruppe 4
Phosphor	Reichweite 80°	72 cm	50 cm	31 cm	—
	Energietönung	0 e-V	$-1{,}47 \cdot 10^6$ e-V	$-2{,}96 \cdot 10^6$ e-V	—
Bor	Reichweite 80°	95 cm	52 cm	37 cm	25,5 cm
	Energietönung	$3{,}1 \cdot 10^6$ e-V	$0{,}35 \cdot 10^6$ e-V	$-0{,}78 \cdot 10^6$ e-V	$-1{,}86 \cdot 10^6$ e-V

Die Reichweiteangaben gelten für α-Strahlen von 8,6 cm Reichweite und für einen Winkel von 80° zwischen den Bahnen von α-Strahl und Proton.

2. Messungen mit α-Strahlen von 7,6, 6,1 und 5,2 cm ergaben innerhalb der Meßfehlergrenzen Reichweiten, die auf Grund obenstehender Tabelle zu erwarten waren (vgl. Gleichung in § 5). Auch eine Messung, bei der statt Thor C ein mit Radon gefülltes Glaskügelchen als Strahlenquelle diente, gab übereinstimmende Resultate.

3. Die Ausbeute an Protonen erwies sich bei Bor als praktisch unabhängig von der Energie der α-Strahlen. Bei Phosphor war die Ausbeute bei maximaler Energie der α-Strahlen mindestens ebenso groß wie bei Bor, nahm aber mit abnehmender Energie der α-Strahlen merklich ab.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Tübingen ausgeführt. Ich danke Herrn Prof. Dr. H. Geiger bestens für die Freundlichkeit, in seinem Institut arbeiten zu dürfen. Ebenso danke ich ihm für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein dauerndes Interesse an ihrem Fortgang. Auch Herrn Dr. Haxel bin ich sehr verpflichtet für Ratschläge und tätige Mithilfe.

Tübingen, im Juni 1934.

Messungen an Geiger-Müllerschen Zählrohren mit blanken Elektroden.

Von **E. Henning** und **R. Schade** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Juli 1934.)

Es wird gezeigt, daß es möglich ist, brauchbare Zählrohre mit blanken Elektroden herzustellen. Die Rohre besitzen Zählbereiche annähernd konstanter Empfindlichkeit von einer Breite bis zu 700 Volt. Die Abhängigkeit der Zählbereichsbreite von Vorwiderstand, Druck und Drahtdurchmesser wird untersucht.

Die Frage, ob zur Herstellung eines brauchbaren Zählrohres ein irgendwie vorbehandelter Draht nötig ist oder nicht, ist noch immer sehr umstritten. Eine Reihe von Autoren[1]) hält die Oberflächenschicht des Drahtes für wesentlich, während andere[2]) ihr keinen Einfluß auf die Zähleigenschaften zuschreiben und mit unbehandelten bzw. im Vakuum geglühten Drähten arbeiten.

Es soll im folgenden gezeigt werden, daß es möglich ist, Zählrohre mit blanken Elektroden herzustellen, die zu praktischen Messungen verwendbar sind und in einem weiten Spannungsbereich annähernd konstante Zählung aufweisen.

Aufbau.

1. Zählrohre. Die benutzten Zählrohre waren so gebaut, daß stets die Sauberkeit der Elektroden gewährleistet war. Fig. 1 zeigt eine Form, die leichtes Ausglühen und Auswechseln der Elektroden ermöglichte. Als Zylinder diente meistens ein Eisenrohr von 5 cm Länge und 1,3 cm Innendurchmesser, dessen innere Wand soweit wie möglich spiegelnd poliert wurde. Auch der Zähldraht, ein Wolframdraht, wurde blank gemacht.

Ein etwas abgeändertes Rohr, das auch für sichtbares Licht empfindlich war, ist in Fig. 2 dargestellt. Der blanke Eisenzylinder von 5 cm Länge und 1,4 cm Innendurchmesser war an einer Stelle siebartig mit sieben kleinen Bohrungen versehen, um dem Licht Eintritt zu verschaffen, ohne das Feld übermäßig zu verzerren. Der Drahtdurchmesser betrug 0,1 mm. Die Elektroden waren so in ein mit einem Uviolglasfenster ver-

[1]) H. Geiger u. W. Müller, Phys. ZS. **29**, 839, 1928; **30**, 489, 1929; A. K. Das u. K. Wölcken, ebenda **31**, 136, 1930; C. Bosch u. H. Klumb, Naturwissensch. **18**, 1098, 1930. — [2]) H. Kniepkamp, Phys. ZS. **30**, 237, 1929; L. F. Curtiss, Bur. of Stand. Journ. of Res. **4**, 601, 1930; **5**, 115, 1930; G. Medicus, ZS. f. Phys. **74**, 350, 1932; W. Schulze, ebenda **78**, 92, 1932.

schenes Glasrohr eingeschmolzen, daß auch dieses Rohr gut ausgeglüht werden konnte.

Das Ausglühen der Zylinder erfolgte im Vakuum mittels Hochfrequenzheizung; der Draht wurde gleichzeitig mit einer Batterie ausgeheizt. Nachdem ein gutes Hochvakuum erreicht war, wurde das Füllgas eingelassen, und zwar wurde ausschließlich Wasserstoff verwandt, da er sich leicht rein darstellen läßt und die Elektroden chemisch nicht verändert.

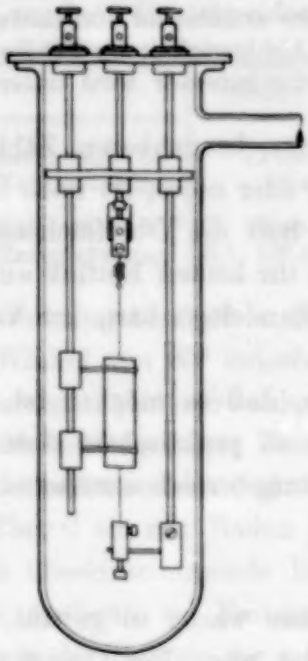


Fig. 1.

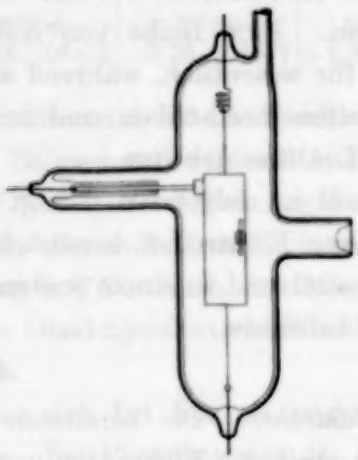


Fig. 2.

Die Reinigung wurde durch ein elektrisch geheiztes Palladiumrohr bewirkt. Sonstige Verunreinigungen der Vakuumapparatur wurden kurz vor dem Zählrohr mit flüssiger Luft ausgefroren. Wie weit alle diese Maßnahmen für das Arbeiten des Zählrohres notwendig waren, wurde nicht untersucht; sie erfolgten nur, um möglichst genau reproduzierbare Versuchsbedingungen zu erhalten.

2. Strombegrenzung. Das Zählrohr wurde zumeist in der üblichen Weise geschaltet (Fig. 3a) und der Strom durch einen Hochohmwiderstand in der Größenordnung von 10^8 bis 10^{10} Ohm begrenzt. Zur genaueren Bestimmung der Stoßzahl in Abhängigkeit von der Strombegrenzung erwies es sich als notwendig, die Stromstärke stetig verändern zu können. Hierzu wurde ein Glühkathodenrohr verwandt. Die Sättigungsstromstärke wurde durch die Aufladezeit eines Kondensators von 2000 bzw. 7000 cm bestimmt. Der Spannungsverlauf am Kondensator konnte mit einem Wulffschen

Hochspannungselektrometer beobachtet werden. Dadurch wurde gleichzeitig festgestellt, ob das Rohr im Sättigungsgebiet arbeitete. Das Schaltbild ist in Fig. 3b dargestellt.

3. Verstärkung und Registrierung. Da Zählrohrentladungsstöße bis zu sehr niedrigen Stromstärken gemessen werden sollten, mußte der Verstärkungsgrad weitgehend verändert werden können. Als Verstärker

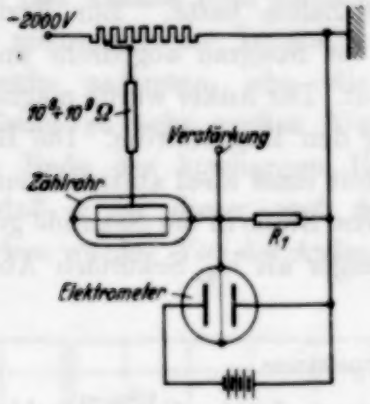


Fig. 3a.

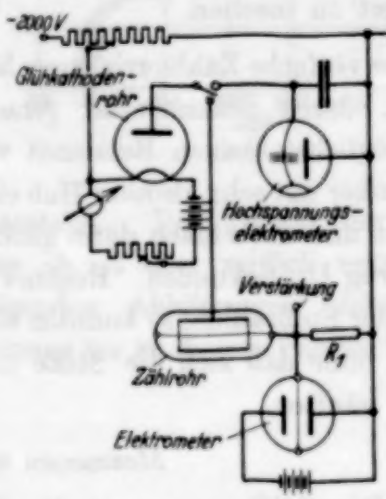


Fig. 3b.

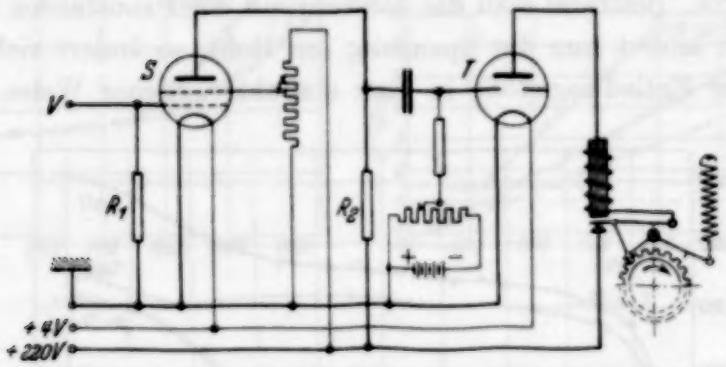


Fig. 3c.

zeigte sich eine Verbindung von einer Schirmgitterröhre mit einem Tyratron als zweckmäßig. Die Empfindlichkeit konnte durch Wahl der Gitterspannungen an beiden Röhren in weiten Grenzen beliebig gewählt werden. Das zuverlässige Arbeiten des Verstärkers wurde dadurch nachgewiesen, daß von einer bestimmten Grenze an die registrierte Stoßzahl bei weiterer starker Steigerung der Verstärkerempfindlichkeit nicht mehr zunahm. Bei kleinen Stoßzahlen bot sich als weitere Kontrolle die direkte Beobachtung der Entladungsstöße mit einem Fadenelektrometer.

Die Schaltung der Verstärkeranlage zeigt Fig. 3c. Der durch den Entladungsstoß an R_1 (0,1 bis 5 Megohm) entstehende Spannungsabfall wird

auf das Gitter der Schirmgitterröhre S (RENS 1204) gegeben und dort verstärkt. An dem Anodenarbeitswiderstand R_2 entsteht eine stärkere Spannungsschwankung, die auf das Gitter des Thyratrons übertragen wird und dieses zur Zündung bringt. Der Strom des Thyratrons löst eine mechanische Registrierung aus; der Entladungsstoß wird gezählt und gleichzeitig der Stromkreis momentan unterbrochen, um die Apparatur wieder zählbereit zu machen.

Eine einfache Zählvorrichtung ließ sich aus dem Werk einer Weckeruhr machen, deren Sekundenrad gerade 100 Zähne hatte. Zur Erzielung einer möglichst kleinen Relaiszeit wurde das Steigrad abgedreht und ein neuer Anker mit sehr kleinem Hub eingebaut. Der Anker wurde magnetisch ausgelöst und unterbrach dann gleichzeitig den Magnetstrom. Die Relaiszeit betrug $^1/_{35}$ Sekunden. Rechnet man mit einer ideal statistischen Verteilung der Stoßzahlen, so konnten bis zu zehn Stöße in der Sekunde gezählt werden, ohne daß sich die Stöße mit weniger als $^1/_{35}$ Sekunden Abstand zu sehr häuften.

Messungen und Ergebnisse.

1. Die Zählkurven. a) Vergleich einer Licht-, Gammastrahl- und Dunkelkurve. Bestrahlt man das Zählrohr mit einer konstanten Strahlungsquelle und ändert nun die Spannung am Rohr, so ändert sich damit die Anzahl der Entladungsstöße in ganz charakteristischer Weise. In Fig. 4

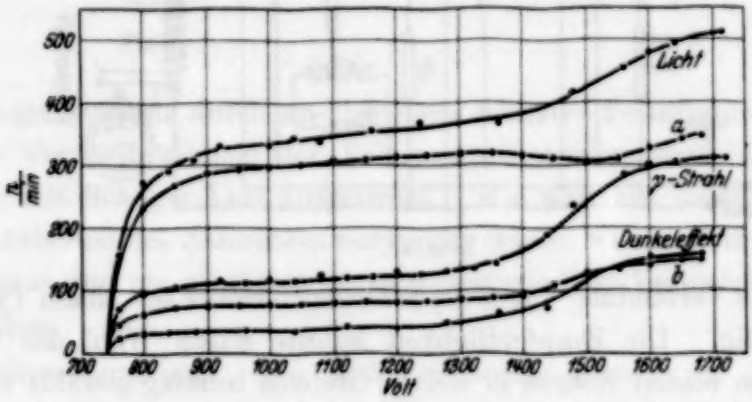


Fig. 4.

sind drei diese Abhängigkeit wiedergebenden Kurven, die sogenannten Zählkurven, gezeichnet. Sie wurden mit dem Licht einer Glühlampe in 2 m Entfernung vom Rohr, einem Gammastrahler in 1 m Entfernung bzw. der natürlichen Strahlung bei einem Druck von 50 mm Hg und einem Vorwiderstand von $5{,}5 \cdot 10^9$ Ohm aufgenommen.

Die Kurven zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf; die Zählung beginnt in allen Fällen bei einer bestimmten Anfangsspannung, bleibt dann nach einem raschen Anstieg in einem Spannungsintervall von etwa 400 Volt, dem, ‚konstanten Zählbereich", annähernd konstant und nimmt dann wieder zu. Diese Zunahme erfolgt auch in allen drei Fällen in ähnlicher Weise; auch hier können noch manchmal mehrere kleine konstante Bereiche auftreten, ehe die Stoßzahl zu sehr großen Werten ansteigt. Der Verlauf der Kurven vom Ende des konstanten Bereiches ab ist aber zeitlich veränderlich, so daß er in dieser und den folgenden Abbildungen nicht wiedergegeben wurde. Von der Anfangsspannung bis zu diesem Punkte herrschen

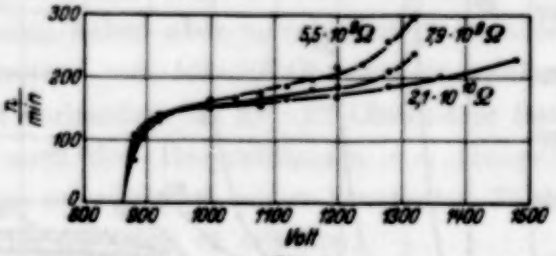


Fig. 5.

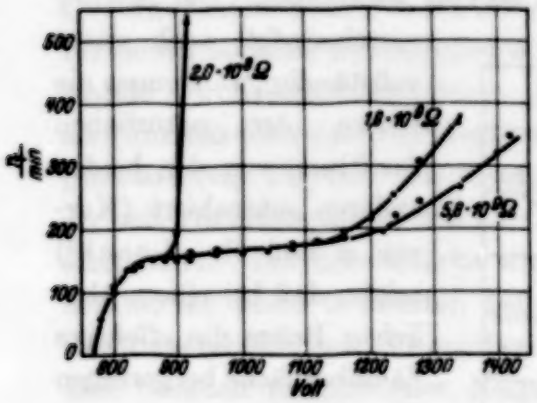


Fig. 6.

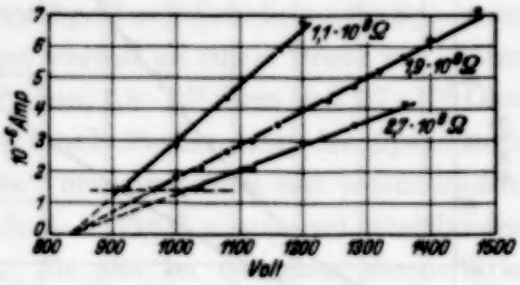


Fig. 7.

dagegen reproduzierbare Verhältnisse, die sich auch durch das Ausglühen des Rohres nicht ändern. Eine Ausnahme bildet allerdings die Empfindlichkeit gegen sichtbares Licht, die sich dabei ändert. Diese Erscheinung wird wahrscheinlich durch eine auf der Veränderung der Oberflächenschicht des Kathodenzylinders beruhenden Verschiebung der langwelligen Grenze hervorgerufen. Es konnte nämlich beobachtet werden, daß nach dem Ausglühen manchmal eine mattierte Lampe Stromstöße auslöste, manchmal aber nur eine durchsichtige oder gar nur eine Bunsenflamme. In diesen Fällen konnte die Empfindlichkeit für sichtbares Licht durch eine schwache Glimmentladung in Wasserstoff, also durch eine H-Ionenbeschießung der Kathode, bedeutend gesteigert werden.

Die Stoßzahl ändert sich auch im „konstanten Bereich" etwas; sie steigt bei einer Spannungserhöhung von 50 Volt etwa um 2%. In einem

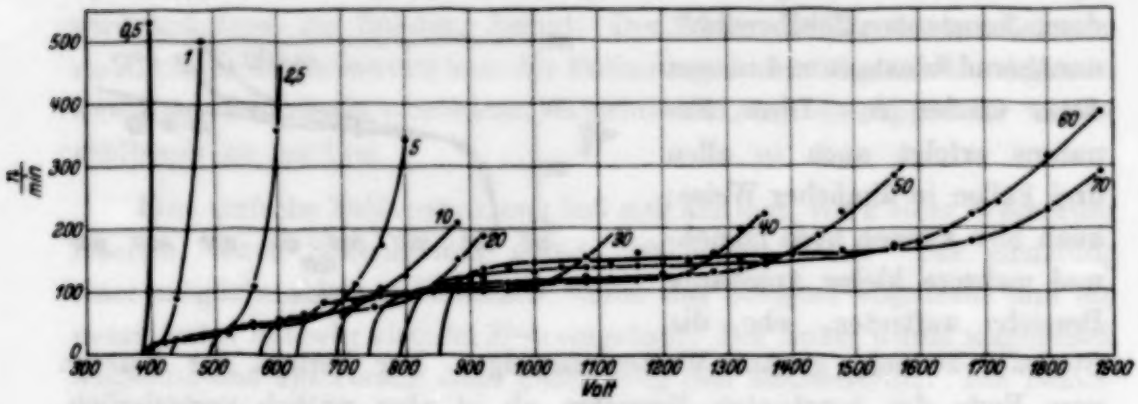


Fig. 8.

solchen Intervall ist die Änderung also kaum feststellbar, sie steht darum auch nicht im Widerspruch zu den Angaben von Geiger und Müller, die einen horizontalen Zählbereich von 50 Volt feststellten. Der Anstieg verschwindet auch nicht vollständig, wenn man die Kurve der natürlichen Strahlung von den beiden anderen subtrahiert (Kurven *a* und *b*). Loeck[1]) zeigte, daß bei einem ähnlichen Rohre die effektive Zähloberfläche bei geringen Überspannungen wegen der Feldverzerrung am Rande nur $^3/_5$ der Gesamtoberfläche beträgt. Demnach wäre es möglich, daß der Anstieg der Kurven von der Verbreiterung der effektiven Zähloberfläche herrührt. Ein Rohr mit langem, dünnem Zylinder müßte dann Zählkurven mit verhältnismäßig kleinem Anstieg geben. Daß dies nicht der Fall ist, ergab ein Versuch mit einem Kupferzylinder von 10 cm Länge und 6 mm Innendurchmesser und einem Wolframdraht von 0,1 mm Stärke. Wie aus Fig. 5 ersichtlich ist, bekommt man auch hier einen deutlichen Anstieg; dieser wird jedoch kleiner, wenn man zu höheren Vorwiderständen übergeht.

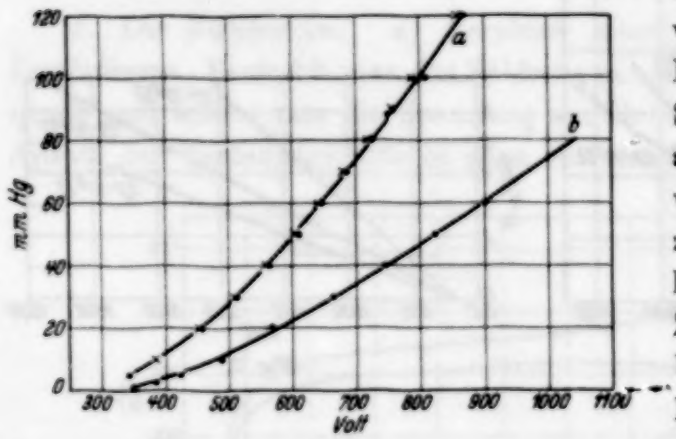


Fig. 9.

[1]) V. Loeck, Ann. d. Phys. **15**, 527, 1932.

b) Widerstandsabhängigkeit der Zählkurven. Mit dem in Fig. 1 dargestellten Zählrohr wurden bei einem Druck von 500 mm Hg und einem Abstand des Gammastrahlpräparates von 75 cm Zählkurven mit verschiedenen Vorwiderständen aufgenommen (Fig. 6). Sie beginnen bei einer gemeinsamen Anfangsspannung, haben aber verschiedene konstante Zählbereiche. Bei einem Vorwiderstand von $1{,}8 \cdot 10^9$ Ohm ist ein solcher mit einer Länge von etwa 300 Volt vorhanden, bei $2{,}0 \cdot 10^8$ Ohm ist er fast verschwunden. Dies entspricht auch den Beobachtungen von Geiger und Müller, die feststellen, daß es schwierig ist, einen konstanten Zählbereich mit einem Widerstand unter 10^9 Ohm zu erhalten.

Die Verbreiterung des konstanten Bereiches mit wachsendem Vorwiderstand läßt vermuten, daß der Anstieg der Stoßzahl am Ende desselben von der Entladungsstromstärke abhängt. Dies wird bestätigt, wenn man nach Werner[1]) die Zähleigenschaften des Zählrohres mit den Eigenschaften einer im Rohr erzeugten stabilen Entladung (Koronaentladung) in Beziehung bringt.

Zur Untersuchung dieses Zusammenhanges wurden Versuche gemacht, bei denen so hohe Spannungen an das Rohr gelegt wurden, daß sich eine stabile Koronaentladung bildete. Die Stromstärke dieser Entladung wurde als Funktion der zwischen Potentiometerabgriff und Erde liegenden Spannung gemessen (vgl. Fig. 3a). Die Messungen wurden bei einem Druck von 70 mm Hg mit Vorwiderständen von $1{,}1 \cdot 10^8$ Ohm, $1{,}9 \cdot 10^8$ Ohm und $2{,}7 \cdot 10^8$ Ohm ausgeführt. Die Stromstärke wurde durch Bestimmung des Spannungsabfalles an einem bekannten Teil des Vorwiderstandes mit einem Fadenelektrometer ermittelt. Es ergaben sich die in Fig. 7 ausgezogen gezeichneten drei Geraden verschiedener Neigung, die alle bei derselben Stromstärke ($1{,}4 \cdot 10^{-6}$ Amp.) beginnen. Das besagt, daß die stabile Entladung stets bei einer bestimmten minimalen Stromstärke einsetzt. Unterhalb dieser Stromstärke findet ein Zählen statt, und zwar in den durch die gestrichelt gezeichneten Strecken dargestellten Gebieten von Strom und Spannung. Diese Strecken sind die Verlängerungen der Geraden; sie treffen die Abszisse alle in einem Punkt, der mit der gemessenen Anfangsspannung zusammenfällt. Die Intervalle zwischen Anfangsspannung und der zur minimalen Dauerentladungsstromstärke gehörigen Spannung stellen also jeweils die Zählbereiche dar. Die für die praktische Zählung brauchbaren konstanten Bereiche sind natürlich kürzer, da sich an sie ja nicht gleich die stabile Entladung anschließt. Vermutlich bildet das sich an den konstanten Zähl-

[1]) S. Werner, ZS. f. Phys. **90**, 384, 1934.

bereich anschließende Gebiet einen Übergang zur Dauerentladung, insofern als die Stromstärke der durch die Einstrahlung hervorgerufenen Entladungsstöße eine solche Größe besitzt, daß diese ihrerseits sekundäre Entladungen auslösen können[1]).

c) Druckabhängigkeit der Zählkurven. Die Aufnahme der Zählkurven bei verschiedenem Druck geschah mit dem in Fig. 2 gezeigten Rohr, das aus 1 m Entfernung mit dem Gammastrahlpräparat angestrahlt wurde. Der Vorwiderstand betrug $5{,}5 \cdot 10^9$ Ohm. Die in Fig. 8 zusammengestellten Kurven zeigen eine Verbreiterung des konstanten Zählbereiches mit wachsendem Druck; bei 70 mm Hg ist seine Länge etwa 700 Volt.

Bei kleiner werdendem Druck streben die Anfangsspannungen einem Grenzwert zu, der etwa bei 380 Volt liegt. Unterhalb dieser Spannung ist auch bei weiterer Druckverminderung kein Zählen mehr möglich, weil wegen der zu groß gewordenen freien Elektronenweglänge keine Ionisierungsmöglichkeit für das Primärelektron mehr vorhanden ist.

Es wurden für zwei verschiedene Zählrohre die Anfangsspannungen bei verschiedenen Drucken gemessen (Fig. 9). Die Kurve *a* wurde mit dem bereits erwähnten Kupferzylinder von 6 mm Innendurchmesser und einem Draht von 0,1 mm Dicke aufgenommen, die Kurve *b* mit einem Eisenzylinder von 13 mm Innendurchmesser und einem Draht von 0,2 mm

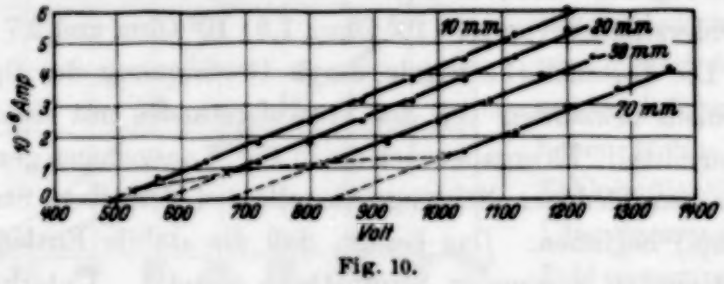


Fig. 10.

Dicke. Es zeigt sich, daß die von Werner (l. c.) vermutete Beziehung zwischen Anfangsspannung und Druck erfüllt wird. Aus der Kurve *b* wurde in der dort angegebenen Weise der Verlauf der Kurve *a* berechnet. Dieser durch Kreuze bezeichnete Verlauf stimmt mit dem gemessenen gut überein.

Zur weiteren Prüfung des Zusammenhanges zwischen der Breite des konstanten Zählbereiches und der minimalen Stromstärke einer stabilen Entladung wurde wieder die Stromstärke dieser Entladung als Funktion der am Potentiometer abgegriffenen Spannung gemessen, diesmal bei konstantem Vorwiderstand ($2{,}7 \cdot 10^8$ Ohm), aber verschiedenen Drucken

[1]) Vgl. W. Christoph u. W. Hanle, Phys. ZS. **34**, 641, 1933.

(Fig. 10). Die für das Bestehen stabiler Entladungen notwendigen Mindeststromstärken werden mit wachsendem Druck größer, wodurch sich nach dem in b) Gesagten die Verbreiterung der konstanten Zählbereiche mit dem Druck erklärt.

d) Abhängigkeit der Zählkurven vom Drahtdurchmesser. Um zu untersuchen, wie die Zählbereichsbreite von dem Durchmesser des Zähldrahtes abhängt, wurden bei einem Druck von 60 mm Hg und einem Vorwiderstand von $5{,}5 \cdot 10^9$ Ohm die Zählkurven des Rohres bei drei verschiedenen Drähten

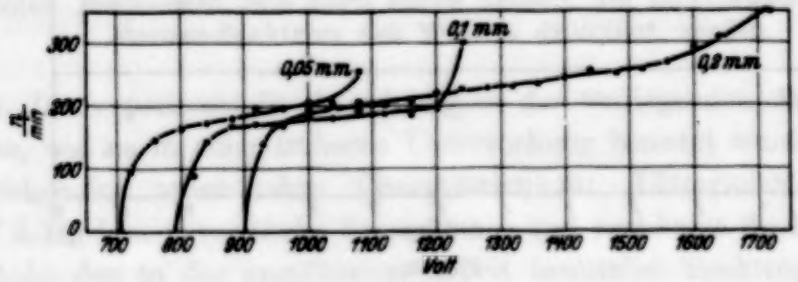


Fig. 11.

aufgenommen. Die Durchmesser betrugen 0,05, 0,1 und 0,2 mm; der Zylinderdurchmesser war stets 18 mm.

Wie aus Fig. 11 zu ersehen ist, wächst die Breite des konstanten Zählbereiches mit dem Drahtdurchmesser.

2. Die Stoßzahlen. Ein für meßtechnische Zwecke brauchbares Zählrohr muß außer einem genügend großen konstanten Zählbereich noch die Eigenschaften haben, daß die Stoßzahlen nicht wesentlich von der Strombegrenzung abhängen und daß sie der eingestrahlten Intensität proportional sind.

a) Abhängigkeit von der Strombegrenzung. Um den Einfluß der Stromstärke auf die Stoßzahl ermitteln zu können, wurden die bisher benutzten Hochohmwiderstände durch ein Glühkathodenrohr ersetzt, das eine kontinuierliche Änderung des Stromes ermöglichte.

Bei Werten von Druck und Spannung (120 mm Hg bzw. 1300 Volt), bei denen man bei genügend hohem Vorwiderstand im konstanten Zählbereich arbeitet, wurde die Stoßzahl bei konstanter Einstrahlung als Funktion des Sättigungsstromes des Glühkathodenrohres aufgenommen. Wie Fig. 12 zeigt, ist sie von der Stromstärke weitgehend unabhängig. Bei sehr kleinen Stromstärken sinkt die Stoßzahl; die Abnahme beträgt bei Verkleinerung der Stromstärke auf den hundertsten Teil aber nur etwa 10%, wohingegen Christoph und Hanle (l. c.) eine sehr starke Abhängigkeit angeben.

Die durch Kreuze bzw. durch Kreise bezeichneten Punkte in Fig. 12 sind Ergebnisse zweier Meßreihen, die drei Wochen auseinander lagen.

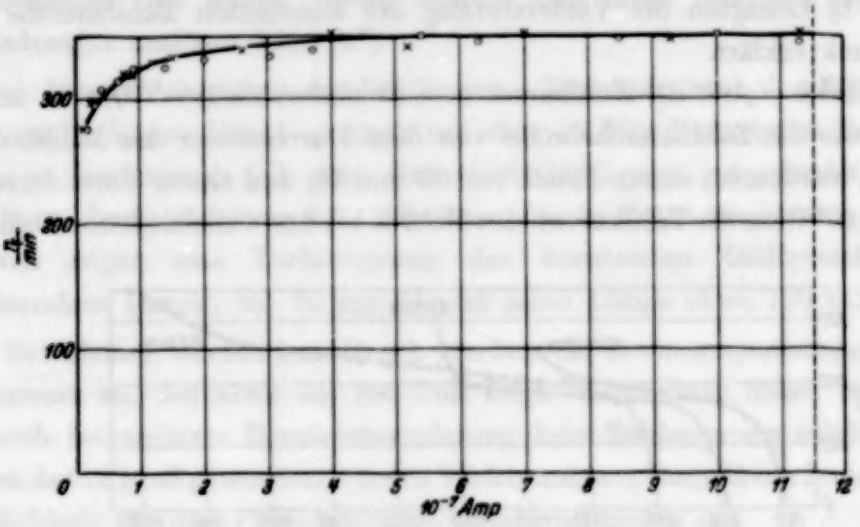


Fig. 12.

Sie bestätigen das reproduzierbare Arbeiten des Zählrohres mit blankem Draht, hier bei einer Überspannung von 200 Volt. Bei Stromstärken über $11{,}5 \cdot 10^{-7}$ Amp. befand man sich schon nicht mehr im konstanten Zählbereich, es traten Entladungen von unkontrollierbarer Häufigkeit bzw. Dauerentladungen auf.

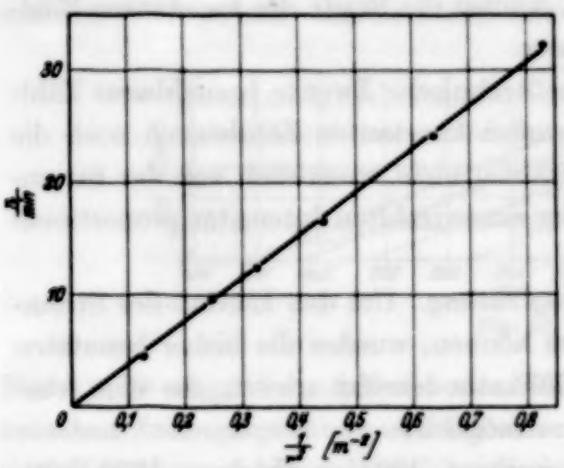


Fig. 13.

b) Abhängigkeit von der Strahlungsintensität. Das lichtempfindliche Zählrohr wurde bei konstanten Betriebsbedingungen aus verschiedenen Entfernungen mit einer Wolfram-Punktlampe angestrahlt. Die dadurch jeweils bewirkte minutliche Stoßzahl wurde durch Messung der für 2000 Stöße benötigten Zeit bestimmt. Die von der natürlichen Strahlung herrührende Ausschlagszahl wurde stets abgezogen. In Fig. 13 sind die Stoßzahlen als Funktion von $1/r^2$, also als Funktion einer der Lichtintensität proportionalen Größe aufgetragen. Es ergibt sich eine Gerade; die Stoßzahl ist also der Intensität der Strahlungsquelle proportional.

Berlin-Charlottenburg, Physikal. Institut der Technischen Hochschule.

Neue Frequenzen im Raman-Spektrum des Äthylalkohols.

Von G. Bolla in Mailand.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Juli 1934.)

Es wurden im Raman-Spektrum des durch die 2537 Å-Hg-Linie erregten Äthylalkohols 56 Frequenzen festgestellt, von denen 42 als Kombinationen der übrigen 14 ausgedrückt werden können. Diese letzteren umfassen die intensivsten bisher bekannten Frequenzen, wie auch einige andere, die im Vergleich mit dem Raman-Spektrum des Wassers diskutiert werden.

1. Die experimentelle Anordnung in der vorliegenden Arbeit ist die gleiche, wie sie in einer früheren Untersuchung benutzt wurde[1]) und hat die folgenden wesentlichen Charakteristiken: Ultraviolette Erregung (2537 Å-Hg-Linie); vertikales Versuchsrohr und vertikalen Spektrographen. Ich habe den in der angeführten Arbeit benutzten Spektrographen mit starker Dispersion, wie auch einen Hilgerschen Spektrographen E_2 verwendet; der erstere, der geringe Lichtstärke besitzt, wurde vor allem deshalb benutzt, weil wegen der Breite der Raman-Linien des Äthylalkohols auf den von ihm gelieferten Spektrogrammen die Methoden der spektrophotometrischen Analyse mit Sicherheit anzuwenden sind; der Hilger E_2 eignet sich für diesen Zweck nicht, doch hat er dank seiner höheren Lichtstärke wertvolle Dienste geleistet.

Für die Beleuchtung des Versuchsrohrs habe ich an der bereits früher verwendeten Apparatur eine Abänderung vorgenommen, deren Erläuterung ich für angezeigt halte, da sie mit der Frage des Vorhandenseins von kontinuierlichen Raman-Spektren und dem Studium der schwachen Raman-Linien in engem Zusammenhang steht. — Im Spektrum des Primärlichtes ist eine kontinuierliche Bande enthalten, die sich ungefähr von 2700 Å bis 3200 Å erstreckt; es ist dies eine ganz schwache Bande, die jedoch in einem Spektralbereich liegt, in den viele von der 2537 Å-Hg-Linie erregte Raman-Linien des Äthylalkohols fallen. Im Spektrum des mit dem Spektrographen E_2 untersuchten Streulichtes hat diese Bande immer noch eine geringe Intensität, jedenfalls reicht sie hin, um es schwer, in manchen Fällen sogar unmöglich zu machen, die schwachen Linien abzulesen, da sie sich von dem kontinuierlichen Untergrund, den die Bande bildet, nicht abheben. Mit dem Spektrographen von starker Dispersion dagegen ist

[1]) G. Bolla, ZS. f. Phys. **89**, 513, 1934.

die Bande fast nicht wahrnehmbar und verursacht keinerlei Störung. — Das verschiedene Verhalten der beiden Spektrographen erscheint erklärlich, wenn vor allem berücksichtigt wird, daß der eine weit geringere Dispersion hat (ungefähr 5mal kleiner) als der andere und daß es sich darum handelt, eine kontinuierliche Bande zu photographieren. Schwer haltbar ist dagegen die Annahme, daß die auf dem Spektrum des Streulichtes angetroffene Bande die gleiche ohne Verschiebung gestreute Bande sei, die im Primärlicht vorhanden ist, da sie eine Intensität hat, die sich mit diesem Ursprung nicht vereinen läßt; es liegt vielmehr die Vermutung nahe, daß es sich um Fluoreszenzphänomene oder eine kontinuierliche Raman-Ausstrahlung handelt.

Diese beiden letzteren Möglichkeiten beiseitelassend, nehme man einfach an, daß vervielfältigte Reflexionen des Primärlichtes im Innern des Versuchsrohrs dem eigentlichen Streulicht auch falsches Licht hinzufügen; die kontinuierliche Bande wird auf diese Weise höhere Intensität haben, als ihr nach der Rayleigh-Streuung zukäme, und wird den erwähnten Übelstand erzeugen; auch die Rayleigh-Linien treten verstärkt auf, doch ergibt sich bei diesen Linien keine Beeinträchtigung beim Ablesen der Spektrogramme. Vielfältige Reflexionen im Innern des Versuchsrohrs kommen zweifellos bei fast allen Raman-Apparaturen, von denen beträchtliche Lichtstärke verlangt wird, vor, eben weil zur Erzielung hoher Lichtstärke, einander eng genäherte Lampen und Versuchsrohre verwendet werden müssen, derart, daß ein wesentlicher Prozentsatz des Primärlichtes mit großem Winkel auf das Rohr einfällt. — Es ist zu bemerken, daß dieser Übelstand, den ich beim ultravioletten Licht feststellte, sich bei gleichem Mechanismus im allgemeinen auch beim sichtbaren Licht zeigen müßte, da die Quecksilberdampflampen gewöhnlich auch in Blau und Blaugrün eine kontinuierliche Bande hervorrufen. — Man halte weiter daran fest, daß, wenn das Primärlicht eine kontinuierliche Bande nicht enthält und wenn eine stark ausgeprägte Intensität der Rayleigh-Linien keinen Schaden verursacht, diese Erscheinung vervielfältigter innerer Reflexionen zu begünstigen ist, da sie sich zu einem Verweilen des Primärlichtes im Versuchsrohr auflöst, wodurch naturgemäß die Erregung des Raman-Lichtes vermehrt wird.

Zum Zwecke der Verhinderung des hier untersuchten Übelstandes ist die Verwendung von vor dem Spalt angebrachten Diaphragmen, da das Streulicht und das reflektierte falsche Licht gemeinsam und eng verbunden aus dem Versuchsrohr herauskommen, nur unter schwerer Beeinträchtigung der Lichtstärke wirksam; auch die Verwendung von Filtern

bringt Übelstände und Komplikationen mit sich. Es empfiehlt sich eher, die Möglichkeit der Ausschaltung oder zumindest der Einschränkung der vervielfältigten inneren Reflexionen zu untersuchen. — Diese Möglichkeit bietet sich eben durch die von mir verwendete Apparatur, bei der, dank dem Umstande, daß Lampe und Versuchsrohr bei 30 cm Länge in 3 cm Entfernung einander gegenüberstehen, die inneren Reflexionen besonders wirksam sind. — Ich habe in dem innen verchromten Messingzylinder (von elliptischem Querschnitt), der als Reflektor und gleichzeitig als Stütze für Lampe und Versuchsrohr dient, vier elliptische Diaphragmen aus geschwärztem Messingblech angebracht, die, mit den Brennpunkten korrespondierend, Löcher aufweisen, die dem Durchmesser der Lampe und des Versuchsrohrs angepaßt sind. Die Diaphragmen sind 5 cm weit voneinander entfernt; sie teilen, gemeinsam mit dem Deckel und dem Boden des Zylinders, die „Beleuchtungskammer" in fünf Abteilungen, von denen jede ungefähr 6 cm hoch ist (siehe Fig. 1). In jeder dieser Abteilungen sind die Bedingungen für das Einfallen des Primärlichtes auf das Versuchsrohr so gestaltet, daß das Auftreten wirksamer innerer Reflexionen stark vermindert ist. Bei den Spektrogrammen, die mit dieser Vorrichtung ausgearbeitet wurden, tritt der kontinuierliche Untergrund praktisch nicht mehr auf. Um auch die schwächeren Linien zu photographieren, habe ich bis zu 12 Stunden exponiert, ohne daß der Untergrund irgendwelche Störungen verursacht hätte; es ist auch zu bemerken, daß dies außerordentlich verlängerte Exponierungen sind, da 15 Minuten Exponieren genügen würden, um mit guter photographischer Dichte alle schon bekannten Raman-Linien des Äthylalkohols zu ergeben.

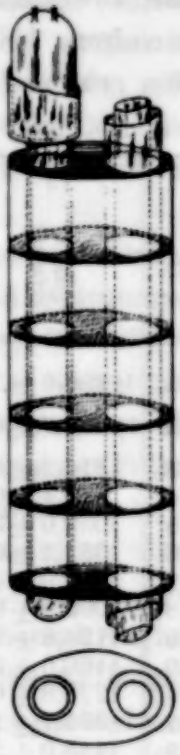


Fig. 1.

Der untersuchte Alkohol ist derselbe, sehr reine, aufs äußerste entwässerte Alkohol, der den Gegenstand der Messungen zu meiner früheren Arbeit bildete. Der Spektrograph Hilger E_2, dessen Prisma auf Minimumstellung um 2650 Å eingestellt wird, wird, wie gesagt, vertikal aufgerichtet; Spaltbreiten 15, 10, 7 μ je nach den festzustellenden spektralen Besonderheiten. „Ultrasensibili" Cappelli-Platten. Die Bestimmung der Wellenlängen wurde mittels der Methode ausgeführt, die in der mehrfach erwähnten früheren Untersuchung beschrieben wurde; die Mikrophotogramme wurden jedoch durch Vergrößerung 1 : 30 erzielt. Mikrophotometer Moll Type A; Spaltbreite des Mikrophotometers 10 bis 15 μ.

2. Die Resultate werden in der folgenden Tabelle 1 aufgeführt, die die 56 Frequenzen enthält, welche ich mit Sicherheit bestimmen konnte. Der Fehler schwankt je nach Intensität und Breite der Linien. Die Intensitäten (Spalte 3 der Tabelle) sind auf Grund der Ordinaten der mikrophotometrischen Diagramme geschätzt, wobei jedoch die Resultate meiner früheren Messungen herangezogen wurden. In den Spalten 4 und 5 der Tabelle 1 sind die von anderen Forschern gegebenen Frequenzen angeführt; die Abweichungen zwischen den Bestimmungen dieser Autoren und den meinigen, bei den isolierten und intensiven Linien nahezu Null, sind bei den gruppierten Linien größer, wie leicht verständlich ist.

Tabelle 1.

1 Nr.	2 ν (cm^{-1}) Verfasser	3 Intensität (Scheitelwert)	4 ν (cm^{-1}) Kohlrausch[3])	5 ν (cm^{-1}) Wood u. Collins[4])	1 Nr.	2 ν (cm^{-1}) Verfasser	3 Intensität (Scheitelwert)	4 ν (cm^{-1}) Kohlrausch[3])	5 ν (cm^{-1}) Wood u. Collins[4])
1	[1]) 256,6 ± 2	2	—	—	29	2546,0 ± 1	3	—	—
2	[1]) 432,7 ± 0,6	6	426	426	30	2596,7 ± 0,5	2	—	—
				443	31	2647,1 ± 0,5	1	—	2637
3	814,2 ± 2	3	—	—	32	2717,4 ± 0,5	7	—	2714
4	883,4 ± 0,5	60	883	883	33	2752,3 ± 0,5	4	—	[2])
5	1032,0 ± 3	1	—	—	34	2835,3 ± 2	5	—	2823
6	1051,1 ± 0,5	32	1046	1047	35	2878,9 ± 0,4	59	2876	2873
7	1073,0 ± 3	1	—	—	36	2898,8 ± 1	10	—	—
8	1095.8 ± 0,6	27	1094	1091	37	2928,8 ± 0,4	100	2928	2925
9	1124,6 ± 2	6	—	1115	38	2942,0 ± 2	8	—	—
10	1160,0 ± 2	2	—	1162	39	2972,5 ± 0,4	61	2974	2972
11	1273,8 ± 0,5	17	1273	1273	40	3240,3 ± 3	3	—	—
12	1386,7 ± 1,5	5	—	—	41	3359,3 ± 3	10	—	—
13	1445,0 ± 5	1	—	—	42	3545,0 ± 5	0	—	—
14	1454,8 ± 0,5	46	1456	1449	43	3632,0 ± 3	2	—	—
15	1484,3 ± 0,6	10	—	1481	44	3685,8 ± 3	0	—	—
16	1617,8 ± 0,7	4	—	—	45	3851,5 ± 2	2	—	—
17	1885,0 ± 2	0	—	—	46	3944,7 ± 2	0	—	—
18	1921,7 ± 2	0	—	—	47	3982,0 ± 2	1	—	—
19	1969,0 ± 2	0	—	—	48	4053,2 ± 2	2	—	—
20	2065,9 ± 2	1	—	—	49	4157,9 ± 2	0	—	—
21	2093,1 ± 2	2	—	—	50	4201,3 ± 2	0	—	—
22	2138,7 ± 2	0	—	—	51	4241,6 ± 2	0	—	—
23	2188,4 ± 2	0	—	—	52	4278,4 ± 2	1	—	—
24	2254,6 ± 2	1	—	—	53	4334,7 ± 2	2	—	—
25	2280,7 ± 2	2	—	—	54	4381,7 ± 2	0	—	—
26	2327,1 ± 2	0	—	—	55	4461,4 ± 2	0	—	—
27	2431,2 ± 0,7	1	—	—	56	4552,3 ± 2	0	—	—
28	2476,7 ± 0,7	1	—	—					

[1]) Auch wie anti-Stokessche Linien beobachtet. — [2]) S. C. Sirkar gibt 2743 cm^{-1} (aus Sci. Abstr. **35**, 821, 1932). — [3]) K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt, S. 309, 1931. — [4]) R. W. Wood u. G. Collins, Phys. Rev. **42**, 386, 1932.

Die Linien, die zu den Resultaten der Tabelle 1 führten, wurden auf Grund zahlreicher Mikrophotogramme verschiedener Platten festgestellt. Um die schwächsten Linien, die oft von der Zähnung der Diagramme verdeckt wurden, genau zu unterscheiden, werden mehrere Mikrophotogramme einer und derselben Platte verwendet, oder aber es wurde meine in einer früheren Arbeit[1]) beschriebene Methode zur Ausbearbeitung der Mikrophotogramme vorteilhaft benutzt. Es wurden hierbei einige ganz schwache Linien sichtbar, die jedoch zu schwer wahrnehmbar waren, um ihre Wellenlängen mit Sicherheit messen zu können; sie werden in der Tabelle nicht aufgeführt. Auf einer einzigen Platte wurde eine sehr schwache Linie bei 968 cm^{-1} gemessen, doch wurde auch diese Messung nicht berücksichtigt, da immerhin der Zweifel besteht, daß es sich hierbei um ein Versehen handelt.

Die $\Delta\nu$ wurden, wie in meinen vorhergehenden Arbeiten auf Grund der Abweichungen in den Spektrogrammen festgestellt, welche Abweichungen sich durch Verwendung eines Quecksilberdampffilters bei ungefähr 250° C ergaben; dies Filter, das zwischen Lampe und Versuchsrohr so angeordnet wird, daß das ganze in das Rohr einfallende Licht hindurchgehen muß, absorbiert die 2537 Å-Hg-Linie gänzlich. Die durch Verwendung des Filters erzielten Spektrogramme weisen lediglich die eventuellen von den anderen Linien des Quecksilbers erregten Raman-Linien auf. Ich konnte auf diese Weise feststellen, daß eine Gruppe von schwachen Linien, die bei verlängerter Exposition auftauchen, von der Gruppe 2653 Å-Hg erregt wurden und $\Delta\nu$ aufweisen, die den intensiven Frequenzen 2879, 2929, 2973 cm^{-1} entsprechen. Ich habe jedenfalls nach gewohnter Methode die verschiedenen Raman-Linien mit jeder einzelnen eventuellen Erregerfrequenz in Beziehung gebracht, um jene auszuschalten, die den gleichen Verschiebungen und verschiedenen Erregungen (2483, 2576, 2653 Å-Hg-Linien) entsprechen; als Erreger habe ich schließlich auch die intensivsten Raman-Linien angenommen. Hier ist zu bemerken, daß einige Raman-Linien gegenüber der 2537 Å-Hg[2]) so intensiv aufscheinen (siehe Fig. 2), daß als nicht ausgeschlossen anzunehmen ist, daß auch diese mit Verschiebung gestreut werden können. Keine von Raman-Linien erregte Linien habe ich gefunden. — Die Tatsache, daß man für einen bestimmten $\Delta\nu$, wie wir später sehen werden, $\Delta\nu = \Delta\nu' + \Delta\nu''$ schreiben kann, wobei $\Delta\nu'$ und

[1]) G. Bolla, N. Cim. **9**, 224, 1932. — [2]) Es wird angenommen, daß diese Gegenüberstellungen Bedeutung habe, da bei den mit Hg-Dämpfen gefüllten Spektrographen die 2537 Å-Hg-Linie in den Spektrogrammen viel schwächer erscheint als sie in Wirklichkeit ist.

$\Delta\nu''$ intensiven Linien entsprechen, könnte dazu führen, diese $\Delta\nu$ nicht als unabhängige Verschiebung, sondern als Verschiebung $\Delta\nu'$ (oder $\Delta\nu''$) zu interpretieren, die mit der als Erreger in Frage kommenden Linie $\Delta\nu''$ (oder $\Delta\nu'$) entsprechend in Verbindung steht. Wenn diese Interpretation den Tatsachen entspricht, d. h. wenn die $\Delta\nu'$ entsprechende Linie die Frequenz ν'' erregen würde, müßte sie auch alle anderen Frequenzen ν''', ν'''' usw. erregen, deren Intensität mit der Intensität der Frequenz ν' vergleichbar ist. Man müßte auf diese Weise eine bemerkenswerte Regelmäßigkeit in dem Aufscheinen der Frequenzen $\nu = \nu' + \nu''$ feststellen können. — Diese Regelmäßigkeit zeigt sich nicht.

Es ergibt sich nun die Frage, ob nicht einige der neuen Linien irgendwelchen Unreinheiten des Alkohols zuzuschreiben seien. Zu dieser Frage bringe ich unter § 3 einige Betrachtungen über spezielle Linien und Banden, doch lassen sich die gleichen Betrachtungen auch auf alle neuen Linien anwenden. Es sei hier bemerkt, daß es sich größtenteils um Linien mit Verschiebungen zwischen 1800 und 2600 cm^{-1} und zwischen 4000 und 4500 cm^{-1} handelt, in welche Intervalle bekanntlich im allgemeinen sehr wenige Raman-Frequenzen fallen. — Zur Erklärung der Tatsache, daß hier zum ersten Male eine ziemlich beträchtliche Zahl von Linien, die anderen Forschern entgingen, angeführt werden, sei bemerkt, daß sich einige dieser neuen Linien durch Analyse der Intensitätskurven ergaben, welche Kurven durch die mikrophotometrischen Diagramme erarbeitet wurden; andere dieser Linien erschienen erst nach vollständiger Entfernung des kontinuierlichen Untergrundes; die 256,6 cm^{-1}-Linie schließlich ist sehr schwach und der Grundlinie sehr nahe. Bei Untersuchungen anderer Autoren wurde die spektrophotometrische Analyse nicht angewendet und es wurden zur Erregung die Linien des sichtbaren Quecksilberspektrums herangezogen. Hierdurch ergaben sich auf den Platten das Vorhandensein eines kontinuierlichen mehr oder weniger intensiven Spektrums, Übereinanderlagerungen von verschiedenartig erregten Raman-Linien und schließlich, auf Grund verlängerter Exponierungen, übertriebene photographische Verbreiterung der Grundlinie. Es wird hinsichtlich der 256,6 cm^{-1} daran erinnert, daß die 2537 Å-Hg bei meinen Experimenten immer von den im Spektrographen vorhandenen Quecksilberdämpfen absorbiert wird.

3. Ich habe, wie es kürzlich auch P. Grassmann und J. Weiler[1]) für das Raman-Spektrum des Benzols gemacht haben, untersucht, ob einige der neuen Frequenzen des Äthylalkohols als Kombinationen (al-

[1]) P. Grassmann u. J. Weiler, ZS. f. Phys. **86**, 321, 1933.

gebraische Summe) anderer ausgedrückt werden könnten. Ich ging dabei von dem grundlegenden Kriterium aus, daß die durch die Kombination zweier anderer ausgedrückte Frequenz geringere Intensität aufweise als die Frequenzen, aus denen sie zusammengesetzt ist. Ich habe auch sowohl hinsichtlich der Kombinationen als auch hinsichtlich der zur Bildung der Kombinationen zu bestimmenden Frequenzen das Kriterium der Einfachheit eingehalten und habe allzu komplizierte Kombinationen oder Kombinationen von Frequenzen, die ihrerseits schon durch Kombinationen ausgedrückt werden, vermieden, — Die Untersuchung wurde systematisch für *jede einzelne* Frequenz der Tabelle 1 durchgeführt, um versuchsweise jede derselben durch andere Frequenzen der gleichen Tabelle auszudrücken. Nach Feststellung von zumindest einer Kombination für jede der Frequenzen gestattete die Anwendung der angeführten Kriterien die Unterteilung der Frequenzen der Tabelle 1 in die beiden Gruppen, wie sie Tabelle 2 beziehungsweise Tabelle 3 enthalten.

Die erste Gruppe umfaßt 14 Frequenzen (oder 17, wobei die Zugehörigkeit von 3 Frequenzen unbestimmt bleibt, wie später gezeigt wird), von denen einige mit den intensivsten Linien des ganzen Spektrums korrespondieren, während andere den Linien oder Banden von geringer oder geringster Intensität entsprechen. Die zweite Gruppe umfaßt die übrigen 42 (oder 39) Frequenzen, die sämtlich schwachen oder schwächsten Linien entsprechen. Die Frequenzen der ersten Gruppe lassen sich durch *einfache* Kombinationen von anderen Frequenzen nicht ausdrücken; man kann dagegen mit ihren Kombinationen die Frequenzen der zweiten Gruppe darstellen. Es erscheint infolgedessen angezeigt, die Frequenzen der ersten Gruppe *fundamentale Frequenzen*, und die der zweiten Gruppe *Kombinations-*

Tabelle 2.

Fundamentale Frequenzen.

1 Bezeichnung	2 ν (cm^{-1})	3 Intensität (Scheitelwert)	4 Häufigkeit	1 Bezeichnung	2 ν (cm^{-1})	3 Intensität (Scheitelwert)	4 Häufigkeit
ν_1	256,6 ± 2	2	9	ν_{10}	2878,9 ± 0,4	59	7
ν_2	432,7 ± 0,6	6	15	ν_{11}	2928,8 ± 0,4	100	8
ν_3	814,2 ± 2	3	15	ν_{12}	2972,5 ± 0,4	61	5
ν_4	883,4 ± 0,5	60	9	ν_{13}	3240,3 ± 3	3	5
ν_5	1051,1 ± 0,5	32	8	ν_{14}	3359,3 ± 3	10	3
ν_6	1095,8 ± 0,6	27	7				
ν_7	1273,8 ± 0,5	17	6	ν_1^*	1484,3 ± 0,6	10	3
ν_8	1454,8 ± 0,5	46	9	ν_2^*	2717,4 ± 0,5	7	2
ν_9	1617,8 ± 0,7	4	2	ν_3^*	3632,0 ± 3	2	0

Tabelle 3.
Kombinationsfrequenzen.

1 ν (cm^{-1}) gemessen	2 Intensität (Scheitelwert)	3 ν (cm^{-1}) der gefundenen Kombinationen	4 σ_ν (cm^{-1})
1032,0 ± 3	1	$\nu_5 - \nu_4 + 2\,\nu_2 = 1033{,}1 \pm 2{,}2$	− 1,1
		$[\nu_1^* - \nu_4 + \nu_2 = 1033{,}6 \pm 1{,}7]$	[− 1,6]
1073,0 ± 3	1	$\nu_8 - \nu_3 + \nu_2 = 1073{,}3 \pm 3{,}1$	− 0,3
1124,6 ± 2	6	$2\,\nu_2 + \nu_1 = 1122{,}0 \pm 3{,}2$	+ 2,6
1160,0 ± 2	2	$\nu_6 + \nu_4 - \nu_3 = 1165{,}0 \pm 3{,}1$	− 5,0
1386,7 ± 1,5	5	$\nu_8 - \nu_4 + \nu_3 = 1385{,}6 \pm 3$	+ 1,1
1445,0 ± 5	1	$\nu_3 + \nu_4 - \nu_1 = 1441{,}0 \pm 4{,}5$	+ 4,0
1484,3 ± 0,6	10	$\nu_5 + \nu_2 = 1483{,}8 \pm 1{,}1$	+ 0,5
1885,0 ± 2	0	$2\,\nu_3 - \nu_1 = 1885{,}0 \pm 6$	0
1921,7 ± 2	0	$\nu_{12} - \nu_5 = 1921{,}4 \pm 0{,}9$	+ 0,3
1969,0 ± 2	0	$\nu_{13} - \nu_7 = 1966{,}5 \pm 3{,}5$	+ 2,5
2065,9 ± 2	1	$\nu_{10} - \nu_3 = 2064{,}7 \pm 2{,}4$	+ 1,2
2093,1 ± 2	2	$2\,\nu_8 - \nu_3 = 2095{,}4 \pm 3$	− 2,3
2138,7 ± 2	0	$\nu_7 + 2\,\nu_2 = 2139{,}2 \pm 1{,}7$	− 0,5
2188,4 ± 2	0	$\nu_{13} - \nu_5 = 2189{,}2 \pm 2{,}5$	− 0,8
2254,6 ± 2	1	$\nu_{10} - \nu_4 + \nu_1 = 2252{,}1 \pm 3$	+ 2,5
2280,7 ± 2	2	$\nu_{12} - \nu_2 - \nu_1 = 2283{,}2 \pm 3$	− 2,5
		$[\nu_2^* - \nu_2 = 2284{,}7 \pm 1{,}1]$	[− 4,0]
2327,1 ± 2	0	$\nu_7 + \nu_5 = 2324{,}9 \pm 1$	+ 2,2
2431,2 ± 0,7	1	$\nu_9 + \nu_3 = 2432{,}0 \pm 2{,}7$	− 0,8
2476,7 ± 0,7	1	$\nu_{14} - \nu_4 = 2475{,}9 \pm 3{,}5$	+ 0,8
2546,0 ± 1	3	$\nu_{14} - \nu_3 = 2545{,}1 \pm 5$	+ 0,9
		$[2\,\nu_7 = 2547{,}6 \pm 1]$	[− 1,6]
2596,7 ± 0,5	2	$\nu_{10} - \nu_6 + \nu_3 = 2597{,}3 \pm 3$	− 0,6
2647,1 ± 0,5	1	$\nu_{11} - \nu_6 + \nu_3 = 2647{,}2 \pm 3$	− 0,1
2717,4 ± 0,5	7	$\nu_{12} - \nu_1 = 2715{,}9 \pm 1$	+ 1,5
2752,3 ± 0,5	4	$\nu_{11} - \nu_2 + \nu_1 = 2752{,}7 \pm 3$	− 0,4
		$[\nu_8 + 3\,\nu_2 = 2752{,}9 \pm 2{,}3]$	[− 0,6]
2835,3 ± 2	5	$\nu_{13} - \nu_8 + \nu_5 = 2836{,}6 \pm 4$	− 1,3
2898,8 ± 1	10	$\nu_7 + 2\,\nu_3 = 2902{,}2 \pm 4{,}5$	− 3,4
2942,0 ± 2	8	$\nu_8 + \nu_5 + \nu_2 = 2938{,}6 \pm 1{,}6$	+ 3,4
		$[\nu_1^* + \nu_8 = 2939{,}1 \pm 1{,}1]$	[+ 2,9]
3545,0 ± 5	0	$\nu_{10} + \nu_6 - \nu_2 = 3542{,}0 \pm 1{,}6$	+ 3,0
3632,0 ± 3	2	$\nu_{12} + \nu_6 - \nu_2 = 3635{,}6 \pm 1{,}6$	− 3,6
3685,8 ± 3	0	$\nu_{13} + \nu_4 - \nu_2 = 3691{,}0 \pm 4{,}1$	− 5,2
3851,5 ± 2	2	$\nu_{12} + \nu_4 = 3855{,}9 \pm 0{,}9$	− 4,4
3944,7 ± 2	0	$\nu_{10} + \nu_3 + \nu_1 = 3949{,}7 \pm 4{,}4$	− 5,0
3982,0 ± 2	1	$\nu_{11} + \nu_5 = 3979{,}9 \pm 0{,}9$	+ 2,1
4053,2 ± 2	2	$\nu_{13} + \nu_3 = 4054{,}5 \pm 5$	− 1,3
4157,9 ± 2	0	$\nu_{10} + \nu_7 = 4152{,}7 \pm 0{,}9$	+ 5,2
4201,3 ± 2	0	$\nu_{11} + \nu_7 = 4202{,}6 \pm 0{,}9$	− 1,3
		$[\nu_2^* + \nu_1^* = 4201{,}7 \pm 1{,}1]$	[− 0,4]
4241,6 ± 2	0	$\nu_{14} + \nu_4 = 4242{,}7 \pm 3{,}5$	− 1,1
		$[\nu_{11} + \nu_4 + \nu_2 = 4244{,}9 \pm 1{,}5]$	[− 3,3]
4278,4 ± 2	1	$\nu_{11} + \nu_6 + \nu_1 = 4281{,}2 \pm 3$	− 2,8
4334,7 ± 2	2	$\nu_{10} + \nu_8 = 4333{,}7 \pm 0{,}9$	+ 1,0
		$[\nu_{13} + \nu_6 = 4336{,}1 \pm 2{,}6]$	[− 1,4]
4381,7 ± 2	0	$\nu_{11} + \nu_8 = 4383{,}6 \pm 0{,}9$	− 1,9
4461,4 ± 2	0	$\nu_{11} + \nu_6 + \nu_2 = 4457{,}3 \pm 1{,}6$	+ 4,1
4552,3 ± 2	0	$\nu_{11} + \nu_9 = 4546{,}6 \pm 1{,}1$	+ 5,7

frequenzen zu nennen. Diese Bezeichnung möge jedoch nicht vergessen lassen, mit wieviel Empirie und in manchen später zur Sprache kommenden Fällen Ungewißheit bei der Zugehörigkeitsbestimmung der Frequenzen zu den beiden Gruppen gerechnet werden muß.

In der Tabelle 2 sind die fundamentalen Frequenzen (Spalte 2) durch eine Benennung (Spalte 1) gekennzeichnet; die Spalte 3 gibt die Intensität und Spalte 4 die Zahl der Kombinationen, in der die Frequenzen erscheinen. Von den mit Sternchen bezeichneten Frequenzen wird später die Rede sein.

In Tabelle 3 sind die gemessenen Frequenzen (Spalte 1) enthalten; Spalte 3 führt die berechneten Frequenzen der gefundenen Kombinationen an; Spalte 4 enthält die Differenzen zwischen den ersteren und den letzteren oder Fehler σ_r.

Wenn der Fall gegeben ist, daß eine und dieselbe Frequenz durch eine oder mehrere Kombinationen von fundamentalen Frequenzen ausgedrückt werden kann, ist in Tabelle 3 jene Kombination angeführt, bei der sich der kleinste Fehler ergibt; in Klammern werden weitere Kombinationen angeführt, nur wenn der Fehler vergleichbar mit dem der erstgewählten Kombination resultiert. Die Zahlen der Spalte 4 der Tabelle 2 beziehen sich auf die Kombinationen, die in der Tabelle 3 erscheinen, mit Ausschluß der in Klammern angeführten; sie sollen einen Hinweis bilden auf die Fähigkeit der Frequenzen in Kombinationen einzutreten. Doch ist zu beachten, daß diese Zahlen sich auf die Gesamtheit der nach den erwähnten Kriterien ausgewählten Kombinationen beziehen und daß, wiewohl die Bestimmung der Kombinationen systematisch und mit größter Sorgfalt durchgeführt worden war, man im allgemeinen nicht ausschließen kann, daß Kombinationen existieren, die bei geringerem Fehler eine gegebene Frequenz ausdrücken. Jedenfalls unterließ ich es, die in Klammern angeführten Kombinationen in Betracht zu ziehen, um die Zahlen der Spalte 4 der Tabelle 2 nicht direkt von der Größe des Fehlers abhängig zu machen, die man bei den Kombinationen tolerieren zu können glaubt; es ist in der Tat offenkundig, daß auf Grund dieser Größe die Zahl der Kombinationen für ein und dieselbe Frequenz wesentlich steigen kann.

Die fundamentalen Frequenzen umfassen nahezu sämtliche in meiner mehrfach erwähnten früheren Arbeit, auf die die Leser verwiesen werden, untersuchten Frequenzen. Die Frequenzen 256,6 und 814,2 cm^{-1} sind symmetrisch, von einer Halbwertsbreite von ungefähr 50 bzw. 30 cm^{-1}. Man halte vor allem bezüglich dieser beiden Frequenzen fest, daß die Zahl der Kombinationen, in der die Frequenzen erscheinen, nicht direkt an ihre Intensität gebunden ist. — Die Kombinationsfrequenzen korrespondieren

im allgemeinen mit schwachen und schwächsten Linien; ihre Halbwertsbreite liegt zwischen 30 und 40 cm^{-1}, mit Ausnahme jener, die die Frequenzen 3359 und 3240 cm^{-1} enthalten und breiter sind. Im allgemeinen nimmt die Intensität der Kombinationsfrequenzen zu, wenn diese in der Nähe fundamentaler intensiver Frequenzen liegen oder wenn einige von ihnen gruppiert vorkommen. — Aus der Tabelle 3 ergibt sich, daß die Obertöne isoliert nur in einem einzigen Falle auftreten (2546,0 $cm^{-1} = 2\,\nu_7$; $\sigma_\nu = -1{,}6$ cm^{-1}), in allen anderen Fällen tauchen sie stets in Begleitung einer anderen Frequenz auf; nur die Frequenzen ν_2 und ν_3 treten übrigens ziemlich häufig mit Obertönen in Kombinationen auf.

Naturgemäß kommt den Tabellen 2 und 3 wegen der Art ihrer Erarbeitung, wie ich bereits betont habe, eine Bedeutung zu, die als nicht definitiv bezeichnet werden muß, und dies sowohl hinsichtlich der Bestimmung der fundamentalen Frequenzen, als auch folglich hinsichtlich der Beschaffenheit der Kombinationen. — Im speziellen glaube ich nicht, daß auf Basis der formalen Resultate, die zu den Tabellen 2 und 3 geführt haben, behauptet werden kann, daß die Frequenzen der Tabelle 2 die *einzigen* fundamentalen Frequenzen und daß *alle* Frequenzen der Tabelle 3 mit Sicherheit Kombinationsfrequenzen des Moleküls CH_3CH_2OH seien. Einerseits, wenn auch die bei der Bestimmung der Frequenzen eingehaltenen Kriterien *in allen Fällen* zur Isolierung der fundamentalen Frequenzen führen sollten, sind diese Kriterien oft nicht leicht anwendbar; andererseits schließt die Feststellung, daß eine Frequenz als Kombination zweier anderer ausgedrückt werden kann, im allgemeinen die Möglichkeit des unabhängigen Bestehens der gleichen Frequenz nicht aus. Es gilt das Beispiel der Frequenzen ν_1^*, ν_2^*, ν_3^*, die in Tabelle 2 und 3 aufgeführt sind. Die Frequenz $\nu_3^* = 3632{,}0$ cm^{-1} scheint wegen ihrer Intensität und in Anbetracht des Umstandes, daß sie isoliert ist, der Tabelle 2 zuzugehören; andererseits ist sie durch die Kombination

$$\nu_{12} + \nu_6 - \nu_2 = 3635{,}6 \text{ cm}^{-1} \; (\sigma_\nu = -3{,}6 \text{ cm}^{-1})$$

ziemlich gut ausgedrückt und tritt ihrerseits in keinerlei Kombination. Die Frequenzen $\nu_1^* = 1484{,}3$ cm^{-1} und $\nu_2^* = 2717{,}4$ cm^{-1} haben eine nicht zu vernachlässigende Intensität und sind durch die Kombinationen

$$\nu_5 + \nu_2 = 1483{,}8 \text{ cm}^{-1} \; (\sigma_\nu = +0{,}5 \text{ cm}^{-1})$$

und

$$\nu_{12} - \nu_1 = 2715{,}9 \text{ cm}^{-1} \; (\sigma_\nu = +1{,}5 \text{ cm}^{-1})$$

sehr gut dargestellt. Doch sowohl die eine als auch die andere Frequenz können (wie Tabelle 3 zeigt) Kombinationen eingehen, um folgende Frequenzen auszudrücken:

$$4201{,}3 \pm 2\ \text{cm}^{-1} = \nu_2^* + \nu_1^* \qquad (= 4201{,}7\ \text{cm}^{-1},\ \sigma_\nu = -0{,}4\ \text{cm}^{-1}),$$
$$2942{,}0 \pm 2\ \text{cm}^{-1} = \nu_1^* + \nu_8 \qquad (= 2939{,}1\ \text{cm}^{-1},\ \sigma_\nu = +2{,}9\ \text{cm}^{-1}),$$
$$2280{,}7 \pm 2\ \text{cm}^{-1} = \nu_2^* - \nu_2 \qquad (= 2284{,}7\ \text{cm}^{-1},\ \sigma_\nu = -4{,}0\ \text{cm}^{-1}),$$
$$1032{,}0 \pm 3\ \text{cm}^{-1} = \nu_1^* - \nu_4 + \nu_2\ (= 1033{,}6\ \text{cm}^{-1},\ \sigma_\nu = -1{,}6\ \text{cm}^{-1}).$$

Gemäß dem Kriterium der Einfachheit, das bei Einteilung der Frequenzen in die beiden Gruppen eingehalten wurde, müßten die 2717,4 und 1484,3 cm^{-1} als fundamentale Frequenzen angesehen werden; und man müßte daher annehmen, daß die Kombinationen $\nu_{12} - \nu_1$ und $\nu_5 + \nu_2$ von ungefähr mit ihnen zusammenfallen. Gemäß dem Kriterium der Intensität wären sie jedoch der Gruppe der Kombinationsfrequenzen zuzuschreiben, da sie beide eine Intensität aufweisen, die mit der Intensität der Frequenzen, die sie ausdrücken würden, zusammenfällt. Die Fehler bei diesen letzteren Frequenzen bleiben ungefähr gleich, ob sie nun der einen oder der anderen Tabelle zugeschrieben werden.

Als Schlußergebnis bleibt trotz des reinen Formalismus, der zur Klassifizierung der Frequenzen geführt hat, und trotz der Schwierigkeiten und Unsicherheiten, die sich bei einigen Fällen ergeben, doch die bemerkenswerte Tatsache bestehen, daß eine große Anzahl der Frequenzen durch Kombinationen von nur 14 Frequenzen ausgedrückt werden können.

4. Die Interpretation des Raman-Spektrums des Äthylalkohols wurde von den anderen Autoren bisher auf Grund der Frequenzen ν_2, ν_4, ν_5, ν_6, ν_7, ν_8, ν_{10}, ν_{11}, ν_{12} und auf Grund einiger anderer untersucht, die nach Tabelle 3 wahrscheinlich Kombinationsfrequenzen sind. Die Frequenzen

$$\nu_1 = 256{,}6;\ \nu_3 = 814{,}2;\ \nu_9 = 1617{,}8;\ \nu_{13} = 3240{,}3;$$
$$\nu_{14} = 3359{,}3;\ \nu_3^* = 3632{,}0\ \text{cm}^{-1}$$

werden hier erstmalig angeführt und es ist ihnen der Charakter fundamentaler Frequenzen zuzuschreiben, das jedoch unter dem bereits früher gemachten Vorbehalt (siehe Fig. 2). Diese Frequenzen verdienen eine besondere Besprechung.

Es empfiehlt sich, gleich eingangs auszuschließen, daß sie durch eventuelle Unreinheiten des untersuchten Alkohols entstehen. Die einzige wesentliche Verunreinigung dieses Alkohols, das Wasser, wurde durch Anwendung

der Lund- und Bjerrum-Methode[1]) beseitigt und diese Methode mit jeder gebotenen Sorgfalt gehandhabt, um auch den Kontakt mit feuchter Raumluft absolut zu vermeiden. Die Dichtigkeitsbestimmungen des so entwässerten Alkohols wurden hinsichtlich der Temperaturkonstanz und Füllung des Pyknometers (nach Sprengel, mit Thermometer versehen), mittels einer Sartoriusschen Präzisionswaage genauestens durchgeführt und haben stets Werte geliefert, die auf der Dichtigkeitstemperaturkurve liegen, wie sie aus den Landoltschen Angaben resultiert. Durch die Entwässerung sind dem Alkohol keine neuen Unreinheiten zugeführt; die Spektrogramme von Alkohol, der einfach (jedoch sehr langsam) im Vakuum und direkt im Versuchsrohr destilliert wurde, und die Spektrogramme von Alkohol, der nach der vorstehend geschilderten Methode und mittels

Fig. 2. Mikrophotogramme des gesamten Ramanspektrums des Äthylalkohols durch die 2537 Å-Hg-Linie erregt. Die Rayleigh-Linien sind mit × bezeichnet. Übersetzungsverhältnis des Mikrophotometers 1 : 6.

des gleichen Vakuumdestillationsverfahrens behandelt wurde, unterscheiden sich in nichts voneinander. Diese Tatsache, die naturgemäß nicht bedeutet, daß die Entwässerung nutzlos sei, beweist lediglich, daß Wasserspuren des Alkohols vor der Behandlung nach der Lund- und Bjerrum-Methode sich beim Raman-Effekt nicht fühlbar machen konnten. Schließlich könnte die Tatsache (wie die Tabelle 3 zeigt), daß die besprochenen Frequenzen mit Frequenzen in Kombinationen erscheinen, die nicht hier zum ersten Male dem Molekül des Äthylalkohols zugeschrieben werden, offenkundigerweise nicht eintreten (oder hätte absoluten Zufälligkeitscharakter), wenn die Frequenzen Unreinheitsmolekülen angehörten.

Es mag auch darauf hingewiesen werden, daß die Frequenz 1617,8 cm^{-1}, obwohl sie bei Tolerierung eines ziemlichen Fehlers als erster Oberton der Frequenz 814,2 cm^{-1} ($2 \cdot 814{,}2 = 1628{,}4$ cm^{-1}, $\sigma_\nu = +10{,}6$ cm^{-1})

[1]) H. Lund u. J. Bjerrum, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **64**, 211, 1931.

betrachtet werden könnte, als fundamentale Frequenz angenommen wurde, da sie eine Intensität hat, die der Intensität der Frequenz 814,2 cm^{-1} nahezu gleich ist. — Die Frequenz 3240,3 cm^{-1} ist als fundamentale anzusehen, wenn sie auch sehr gut durch den ersten Oberton der 1617,8 cm^{-1}-Schwingung ($2 \cdot 1617{,}8 = 3235{,}6\ cm^{-1}$, $\sigma_\nu = +4{,}7\ cm^{-1}$) ausgedrückt werden kann, und dies nicht nur, weil sie viel intensiver ist als die 1617,8 cm^{-1}-Frequenz, sondern auch weil sie eine umfangreichere Halbwertsbreite hat. Beide treten dann in Kombination (die 1617,8 cm^{-1} zweimal, die 3240,3 cm^{-1} fünfmal). — Wird nun auch die bereits erwähnte Frequenz 3632,0 cm^{-1} angenommen, so sind die neuen Frequenzen, die zweifellos als dem Molekül des Äthylalkohols zugehörig anerkannt werden müssen und denen der Charakter fundamentaler Frequenzen zukommt,

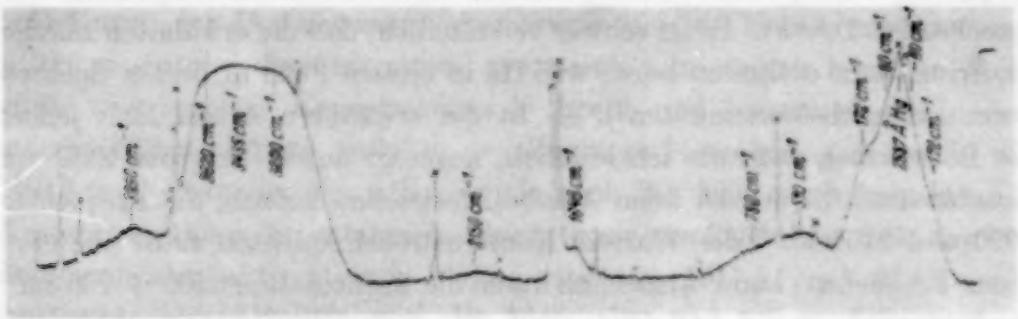


Fig. 3. Mikrophotogramme des gesamten Ramanspektrums des Wassers durch die 2537 Å-Hg-Linie erregt. — Die Rayleigh-Linien sind mit × bezeichnet. Übersetzungsverhältnis des Mikrophotometers 1 : 6.

die folgenden: 256,6 — 814,2 — 1617,8 — 3240,3 — 3359,3 — 3632,0 cm^{-1}. Die Tatsache nun, daß die 3359,3 cm^{-1}-Frequenz eine Bande ist, die wegen ihrer Breite, Struktur (falls die 3240,3 und die 3632,0 cm^{-1}-Frequenz als ihre „Komponenten" angesehen werden) und Stellung im Spektrum sofort an die Bande des Wassers erinnert (mit Intensitätsmaximum bei 3435 cm^{-1} und „Komponenten" bei 3620 und 3200 cm^{-1}) führt dazu, zu untersuchen, ob andere, aus dem Studium des Raman-Effektes abgeleitete Frequenzen des Wassers mit Frequenzen des Alkohols Übereinstimmung zeigen.

Ich habe in einer früheren Arbeit[1]) bewiesen, daß das Raman-Spektrum des Wassers außer den obengenannten Banden und der Bande 172 cm^{-1} eine Gruppe von Banden von bedeutend niedrigerer Intensität enthält: 2990 — 2150 — 1645 — 780 — 510 — 60 cm^{-1}. In Fig. 3 ist ein Mikro-

[1]) G. Bolla, N. Cim. **10**, 101, 1933.

photogramm des Raman-Spektrums des Wassers reproduziert, das mit gleicher Erregung (2537 Å-Hg-Linie) und mit gleicher Anordnung wie in den § 1 und 2 erzielt wurde. Daß diese Banden dem Molekül des Wasser zuzuschreiben seien, wurde in der zitierten Arbeit auseinandergesetzt; es ist hier, und zunächst für die 172- und 60 cm^{-1}-Frequenz geltend, zu bemerken, daß jede Vermutung, daß diese Banden von Rayleigh-Streuung eventuellen Primärlichtes herrühren, unzulässig ist. Man vergleiche die beiden Mikrophotogramme Fig. 2 und 3 (*entwässerter* Alkohol und Wasser), die von Spektrogrammen herrühren, welche an ein und demselben Tag[1]), mit gleicher experimenteller Anordnung, auf der gleichen Platte und bei ungefähr gleicher Expositionszeit gewonnen wurden; man betrachte im speziellen die Verschiedenheit der Grundlinien 2537 Å-Hg (der Spektrograph enthält Quecksilberdampf unter dem der Raumtemperatur entsprechenden Druck). Es ist schwer verständlich, daß die erwähnten Banden im Primärlicht enthalten seien, weil sie in diesem Falle in beiden Spektrogrammen erscheinen müßten[2]). — In der erwähnten Arbeit fehlt jedoch die Bemerkung, daß, wie ich kürzlich, angeregt durch die große Zahl von Kombinationsfrequenzen beim Alkohol, feststellen konnte, die Frequenzen 3990 und 2150 cm^{-1} des Wassers Kombinationsfrequenzen sind: die erste dieser Frequenzen kann tatsächlich durch die Kombination 3200 + 780 cm^{-1} (= 3980 cm^{-1}, $\sigma_\nu = -10\ cm^{-1}$) und die zweite durch die Kombination 1645 + 510 cm^{-1} (= 2155 cm^{-1}, $\sigma_\nu = -5\ cm^{-1}$) ausgedrückt werden. Es sei hinzugefügt, daß ich kürzlich die Spur einer Frequenz bei ungefähr 2440 cm^{-1} gefunden habe, die als Kombination der Frequenzen 1645 und 780 cm^{-1} (1645 + 780 = 2425 cm^{-1}, $\sigma_\nu = +15\ cm^{-1}$) angesehen werden kann. Demgemäß bleiben jetzt, wo die von mir gefundenen Frequenzen

---

[1]) Um auch die Möglichkeit einer Änderung in der Lichtemission der Lampe auszuschalten. — Das Mikrophotogramm Fig. 3 ist, abgesehen von der erhöhten Definition einiger Banden, mit dem von Fig. 2 der obenzitierten Arbeit vollkommen identisch. — [2]) Der Vergleich der beiden Mikrophotogramme ist schon deshalb belehrend, weil er, wenn dies überhaupt nötig wäre, nochmals beweist, daß der Alkohol kein Wasser enthält. Denn, wenn man, unter Vernachlässigung der kleinen Änderungen der $\Delta\nu$, die Alkoholbanden 3359 und 1617 cm^{-1} Wasserspuren zuschreiben wollte, so müßten sich im Verein mit diesen auch die anderen Wasserbanden feststellen lassen, besonders 3990 und 510 cm^{-1}, die beide intensiver als 1645 cm^{-1} (1617 cm^{-1}) sind. Eine Annahme, daß der Veränderung der Frequenz der eventuellen im Alkohol enthaltenen Wassermoleküle (von 3435 und 1645 cm^{-1} in reinem Wasser bis zu 3359 bzw. 1617 cm^{-1} im mit Alkohol gemengten Wasser) die Ausschaltung der Frequenzen 3990 und 510 cm^{-1} entspreche, erscheint als eine zu weit gehende ad hoc-Hypothese.

eine sichere Lage und eine genauere Bedeutung erhalten, für das Wasser die folgenden fundamentalen Frequenzen: 3620 — 3435 — 3200 — 1645 — 780 — 510 — 172 — 60 cm^{-1} übrig.

Man nehme also an, daß auf Grund ihrer gemeinsamen Charakteristiken hinsichtlich Breite, relativer Intensität und Stellung im Spektrum, die Frequenzen 3632,0, 3359,3, 3240,3 cm^{-1} des Äthylalkohols, wie bereits gesagt, den Frequenzen des Wassers 3620, 3435, 3200 cm^{-1} entsprechen. Die dergestalt auftretende Analogie ergänzt sich fast automatisch, wenn die Frequenzen 1617,8 und 256,6 cm^{-1} des Alkohols den Frequenzen 1645 und 172 cm^{-1} des Wassers angenähert werden (siehe Fig. 2 und 3). — Schließlich — dies erscheint aber gezwungen — könnte daran gedacht werden, den beiden Frequenzen des Wassers 510 und 780 cm^{-1} die Frequenzen des Alkohols 814 und 968 cm^{-1} gegenüberstellen (die letztere Frequenz bedarf noch der Bestätigung; bisher wurde sie, wie bereits erwähnt, nur in einem einzigen Spektrogramm gemessen). In diesem letzteren Falle würde jene reguläre Korrespondenz in Breite und Intensität, die in den anderen Fällen auftritt, aufhören. — Es ist zu bemerken, daß sowohl die 3240,3 cm^{-1}-Frequenz des Alkohols als auch die 3200 cm^{-1}-Frequenz des Wassers gegenüber den entsprechenden intensiveren 3359- bzw. 3435 cm^{-1} in Kombinationen aktiver sind; ebenso sind die 1617,8- und 814,2 cm^{-1}-Frequenzen des Alkohols und die 1645-, 780 und 510 cm^{-1}-Frequenzen des Wassers in Kombinationen aktiv. Schließlich entsprechen den Kombinationsfrequenzen des Alkohols 2431,2 cm^{-1} ($= 1617{,}8 + 814{,}2\ cm^{-1}$, $\sigma_\nu = -0{,}8\ cm^{-1}$) und 4053,2 cm^{-1} ($3240{,}3 + 814{,}2\ cm^{-1}$, $\sigma_\nu = -1{,}3\ cm^{-1}$) die Kombinationsfrequenzen des Wassers 2150 cm^{-1} ($= 1645 + 510\ cm^{-1}$, $\sigma_\nu = -5\ cm^{-1}$) und 3990 cm^{-1} ($= 3200 + 780\ cm^{-1}$, $\sigma_\nu = +10\ cm^{-1}$).

Ich habe diese Analogien ausgeführt, da sie mir nicht erzwungen erscheinen, sondern sich von selbst ergeben (abgesehen von dem Fall der 814,2 cm^{-1}- und der eventuellen 968 cm^{-1}-Frequenz); ich habe sie um so lieber angeführt, als der Raman-Effekt des Wassers noch nicht klar interpretiert und der Raman-Effekt des Äthylalkohols hinsichtlich der OH-Gruppe seines Moleküls noch nicht gänzlich erforscht ist. Demnach würde die Annahme gerechtfertigt erscheinen, diese Analogien fußten auf der Tatsache, daß die Moleküle CH_3CH_2OH und H_2O die OH-Gruppe enthalten, und daß sowohl das Wasser als auch der Alkohol stark assoziierende Flüssigkeiten sind. Ich habe absichtlich auf die Verschiebungen keine Rücksicht genommen, die die gegenständlichen Frequenzen beim Übergang vom Wasser zum Alkohol aufweisen, auch habe ich die möglichen Resultate der festgestellten Analogien nicht verfolgt.

5. Die Resultate der vorliegenden Arbeit können folgendermaßen zusammengefaßt werden:

1. Es wurden im Spektrum des Äthylalkohols 56 Frequenzen festgestellt.

2. Es wurde eine Gruppe von 14 (oder 17) fundamentalen Frequenzen isoliert, die nicht als einfache Kombinationen anderer Frequenzen angesehen werden können; die üblichen 42 (oder 39) Frequenzen sind Kombinationsfrequenzen.

3. Es wurden die neuen fundamentalen Frequenzen 3632,0 — 3359,3 — 3240,3 — 1617,8 — 814,2 — 256,6 cm^{-1} diskutiert. Analogien mit dem Raman-Spektrum des Wassers führten zu der Annahme, daß diese Frequenzen (mit starkem Vorbehalt für 814,2 cm^{-1}) mit der OH-Gruppe des Moleküls des Äthylalkohols verbunden seien.

Herrn Prof. G. Polvani, Direktor des Instituts, sage ich meinen herzlichsten Dank für sein förderndes Interesse und wertvolle Ratschläge.

Mailand, Istituto di Fisica della Regia Università, Juli 1934.

Über den Compton-Effekt am gebundenen Elektron.

Von **W. Franz** in München.

(Eingegangen am 11. Juli 1934.)

Zur Berechnung des Compton-Effektes an einem Atom wird das Atom durch ein Paket freier Elektronen mit gleicher Impulsverteilung ersetzt. Im ersten Teil der Arbeit wird versucht, plausibel zu machen, daß dieses Verfahren eine gute Näherung darstellt, oder mindestens besser ist, als ein von Casimir angewandtes Näherungsverfahren. Im zweiten Teil der Arbeit wird die Streuformel abgeleitet und mit der Casimirschen Formel verglichen.

Einleitung.

Der Compton-Effekt ist wesentlich ein Effekt des freien Elektrons; ausschlaggebend für den Effekt ist in erster Linie der Impuls und damit die kinetische Energie des Elektrons. Diese Auffassung wird nahegelegt durch korpuskular anschauliche Überlegungen: Der Compton-Effekt ist der elastische Stoß zwischen Lichtquant und Elektron, der in einem Austausch von Impulsen und kinetischen Energien besteht. Die Kraft der Bindung, welche auf das Elektron wirkt, wird nur das Schicksal des Elektrons vor und nach dem Stoß beeinflussen, nicht aber den Stoßprozeß selbst und das daran beteiligte Lichtquant, auf welches eine äußere Kraft nicht wirkt.

Im folgenden soll versucht werden, dieser sehr rohen und wenig bindenden Überlegung eine wellenmechanische Begründung zu verschaffen. Diese erlaubt dann, die Streustrahlung eines Pakets freier Elektronen als eine gute Näherung für die Strahlung gebundener Elektronen anzusehen, sofern die Impulsverteilung in beiden Fällen die gleiche ist[1]). Damit setze ich mich in Gegensatz zu Casimir. Dieser schreibt in der Einleitung seiner Arbeit „Über die Intensität der Streustrahlung gebundener Elektronen“[2]): Es ist „nicht zulässig, ein Elektron in einem stationären Zustand ohne weiteres durch ein „Paket“ bewegter freier Elektronen zu ersetzen: im stationären Zustand ist die Energie unabhängig vom Impuls, beim Paket gehört zum Impuls p die Energie $c \cdot \sqrt{p^2 + m^2 c^2}$. Die relativen Energieunterschiede sind von der Größenordnung $(v/c)^2 \sim \alpha^2$ und dürfen also nicht vernachlässigt werden“[3]). Casimir rechnet dann mit einem gebundenen Elektron im Anfangszustand und einem freien Elektron im

[1]) In § 8 werden wir uns mit den Bedingungen auseinandersetzen, welche wir dabei zu stellen haben. — [2]) H. Casimir, Helv. Phys. Acta **6**, 287, 1933. — [3]) α ist hierin = Feinstrukturkonstante × Kernladungszahl Z, also $\alpha = \frac{Ze^2}{\hbar c}$; $\left(\hbar = \frac{h}{2\pi}\right)$.

Endzustand (und in den „Zwischenzuständen") und hofft dadurch eine brauchbare Näherung für das exakt gebundene Elektron zu erhalten, wenigstens in dem Grenzfall, daß „sowohl die Energien des einfallenden und des gestreuten Quants als ihre Energiedifferenz groß gegen mc^2 sind". Er bemerkt jedoch am Ende der Arbeit ausdrücklich, daß die Richtigkeit des Verfahrens keineswegs bewiesen ist, da ja auch die exakten Wellenfunktionen der kontinuierlichen Endzustände von den Eigenfunktionen des freien Elektrons abweichen.

Ich will zeigen, daß die von Casimir erwähnte Abweichung des freien Elektronenpakets vom stationären Atomzustande gerade durch diese Abweichung des Endzustandes in ihren Einfluß auf die Streustrahlung kompensiert wird. D. h. also: wir erhalten eine gute Näherung, wenn wir das Elektron in *Anfangs- und Endzustand* als frei annehmen, dagegen erhalten wir Abweichungen von der Größenordnung α^2, wenn wir nur den einen der Zustände frei, den anderen gebunden sein lassen. Auch der Grund für *diesen* Sachverhalt ist grob korpuskular einzusehen: Wenn wir den Atomzustand durch ein Paket freier Elektronen ersetzen, vernachlässigen wir die potentielle Energie des Elektrons. Die potentielle Energie aber ist eine Funktion des Ortes allein, und daher im Anfangs- und Endzustand gleich groß. Da es nur auf Energiedifferenzen ankommt, können wir ebensogut in beiden Zuständen das Potential berücksichtigen oder vernachlässigen, während eine einseitige Vernachlässigung zu einem Fehler führt. Durch die wellenmechanische Unschärfe wird diese Überlegung abgeschwächt, aber nicht aufgehoben. Es ist auf jeden Fall besser, die Potentialdifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand zu vernachlässigen als das ganze Potential. Der § 4 enthält diesen Sachverhalt in wellenmechanischer Sprache. Die vorhergehenden § 1 bis 3 geben die zum Beweis nötigen Vorbereitungen. Das Endziel der Arbeit ist die Herleitung einer Streuformel für das gebundene Elektron. Wir werden zu diesem Zwecke das Impulsspektrum des Anfangszustandes entwerfen und auf jede Impulskomponente die Klein-Nishina-Formel (für ein anfangs bewegtes Elektron) anwenden.

§ 1. Allgemeine Bemerkung über die Berechnung von Ausstrahlungen. Unabhängigkeit von der Wahl der Endzustände.

Gegeben sei ein wellenmechanisches Problem durch seine Wellengleichung $L(\psi) = 0$. Das System, welches dieser Gleichung genügen soll, befinde sich in einem Zustand $\psi_a(\mathfrak{r}, t)$. Enthält das System geladene Teilchen, dann wird es im allgemeinen (in verschiedenen Frequenzen)

strahlen. Es ist physikalisch notwendig, daß die Ausstrahlung eindeutig bestimmt wird durch den vorgegebenen Zustand ψ_a und durch die Wellengleichung. Die Vorschrift, nach welcher wir diese Ausstrahlung berechnen können, lautet folgendermaßen: Man stelle ein orthogonales und normiertes Fundamentalsystem von Lösungen der Gleichung $L(\psi) = 0$ her: ψ_1, $\psi_2 \ldots, \psi_n \ldots$ Aus dem Matrixelement oder aus dem Vektorpotential des Übergangsstromes gewinnt man die Ausstrahlung des einzelnen Überganges vom „Anfangszustand" ψ_a nach einem der „Endzustände" ψ_n. Die gesuchte Ausstrahlung des Zustandes ψ_a ist die inkohärente Überlagerung dieser Einzelausstrahlungen.

Die üblichen Bedingungen für Orthogonalität und Normierung lauten[1]):

$$\int \bar{\psi}_n \psi_m \, d\tau = \delta_{nm} \begin{cases} = 1 \text{ für } n = m, \\ = 0 \quad ,, \quad n \neq m. \end{cases} \tag{1}$$

$$[d\tau = dx_1 \cdot dx_2 \cdot dx_3.]$$

Sie lassen sich nicht ohne weiteres auf kontinuierliche Eigenfunktionen anwenden, da die auftretenden Integrale dort nicht konvergieren. Man umgeht diese Schwierigkeit gewöhnlich, indem man die Gesamtheit der kontinuierlichen Eigenfunktionen durch einen Satz diskreter Eigenfunktionen approximiert und auf diese die Bedingungen (1) anwendet (Methode der Eigendifferentiale). Die Verallgemeinerung von (1) gelingt jedoch zwanglos, wenn man statt der Normierungsbedingung (1) die folgende Entwicklungsvorschrift benutzt: Wenn man eine Funktion F nach den ψ_n entwickeln kann $F = \sum_n a_n \psi_n$, dann sollen sich die Koeffizienten berechnen zu $a_n = \int \bar{\psi}_n F \, d\tau$. Diese Vorschrift ist mit (1) völlig gleichbedeutend und läßt sich ohne weiteres auf kontinuierliche Eigenfunktionen übertragen; man hat dabei nur die Summation durch eine Integration zu ersetzen.

Im allgemeinen wird das Lösungssystem von $L(\psi) = 0$ abhängen von mehreren Parametern, welche teils diskrete, teils kontinuierliche Wertbereiche durchlaufen. Wir deuten die Gesamtheit dieser Parameter symbolisch durch einen einzigen Index n an und verstehen unter $\sum_n$ die gleichzeitige Summation über sämtliche diskrete und Integration über sämtliche kontinuierliche Parameterwerte. Die Entwicklungsvorschrift, oder wie wir

[1]) Wenn man nicht Schrödingersche, sondern Diracsche Eigenfunktionen verwendet, so muß man an den Formeln dieses Paragraphen einige unwesentliche Änderungen anbringen. Diese sind in § 2, Anm. 2, zu S. 628, angegeben. Wir haben in diesem Paragraphen die Schrödingersche Schreibweise wegen ihrer größeren Einfachheit bevorzugt.

statt dessen sagen wollen, unsere Orthogonalitäts- und Normierungsbedingung können wir dann unter Elimination von F so formulieren:

Es muß

$$\int \mathrm{d}\tau\, \bar{\psi}_n \sum_{n'} a(n')\, \psi_{n'} = a(n) \tag{2}$$

sein, für willkürliche Funktionen $a(n)$, die nur so beschaffen sein müssen, daß die linke Seite existiert. [Für Stellen n, an denen $a(n)$ unstetig ist, braucht die Bedingung (2) nicht zu gelten.]

Der erste Absatz vom Anfang dieses Paragraphen gibt uns die allgemeingültige Vorschrift zur Berechnung von Ausstrahlungen, wenn wir nur Orthogonalität und Normierung nach Gleichung (2) definieren.

Damit diese Vorschrift wirklich sinnvoll ist, muß sie vor allem eindeutig sein. Eindeutig ist sie dann und nur dann, *wenn die berechnete Ausstrahlung unabhängig von der Wahl der Endzustände ist*, sofern diese nur ein Fundamentalsystem bilden, welches der Vorschrift (2) genügt. Wir wollen kurz beweisen, daß dies der Fall ist. Die Ausstrahlung setzt sich zusammen aus Komponenten verschiedener Frequenz und Polarisation. Sie wird bestimmt durch die Angabe der Intensität jeder dieser Komponenten. Der einzelne Übergang von ψ_a nach ψ_n liefert eine Strahlung der Frequenz[1]) $\nu = \frac{E_a - E_n}{h}$. Die in einer bestimmten Richtung polarisierte Komponente dieser Strahlung hat die Intensität

$$J_n = \int \bar{\psi}_a \bar{f}\, \psi_n \,\mathrm{d}\tau \int \bar{\psi}_n f\, \psi_a \,\mathrm{d}\tau.$$

(Wir erhalten diese Form immer, ob wir die Ausstrahlung nach der Methode der Matrixelemente oder des Vektorpotentials berechnen; die Bedeutung von f braucht uns hier nicht zu beschäftigen.) Die Gesamtintensität der Ausstrahlung der betreffenden Polarisation und Frequenz wird

$$J = \sum_E^n J_n. \tag{3}$$

Hierin bedeutet $\sum^n$ unsere oben definierte symbolische Summation, während der Index E andeutet, daß nur die *Teil*summe über die zu der festen Energie E gehörigen n zu bilden ist.

Wir haben zu zeigen, daß J denselben Wert erhält, wenn wir statt unseres Fundamentalsystems ψ_n ein anderes $\psi'_{n'}$ benutzen, welches *auch*

---

[1]) Dies gilt, wenn der Anfangszustand ψ_a zu *einer* festen Energie gehört, d. h. die Zeitabhängigkeit $e^{-\frac{i}{\hbar} E_a t}$ besitzt. Es genügt, den Beweis für diesen Fall zu führen; ein allgemeinerer Anfangszustand kann in seine zu den einzelnen Energien gehörigen Bestandteile aufgespalten werden.

der Bedingung (2) genügt. Die beiden Lösungssysteme sind durch lineare Beziehungen verknüpft:

$$\psi'_{n'} = \sum_n b_{n'n}\,\psi_n. \tag{4}$$

Von den Entwicklungskoeffizienten $b_{n'n}$ sind nur solche von Null verschieden, für welche n und n' zu der gleichen Energie gehören. Wir können daher dem Summenzeichen in (4) unseren Index E hinzufügen:

$$\psi'_{n'} = \sum_E{}^{n} b_{n'n}\,\psi_n. \tag{4a}$$

Setzen wir die Transformationsgleichung (4a) in die Orthogonalitätsbedingung (2), angewandt auf die Eigenfunktionen ψ'_n, ein und wenden dann die Bedingung (2) auf die ψ_n an, so erhalten wir die Orthogonalitätsbedingung für die Transformation:

$$\sum_E{}^{n'n''} a(n'')\,\bar{b}_{nn'}\,b_{n''n'} = a(n). \tag{5}$$

Die Transformation (4) ist eindeutig und eindeutig umkehrbar (da ja die ψ_n und die $\psi'_{n'}$ ein Fundamentalsystem bilden). Die Umkehrung lautet

$$\psi_n = \sum_E{}^{n'} \bar{b}_{n'n}\,\psi'_{n'}. \tag{6}$$

Man bestätigt dies unter Benutzung der Orthogonalitätsbedingung (5), indem man ψ_n aus (6) in (4) einsetzt. Die Orthogonalitätsbedingung der Transformation (6) ergibt sich aus (5) durch Vertauschung der Indizes an den Koeffizienten b und Versetzen des Querstriches:

$$\sum_E{}^{n'n''} a(n'')\,\bar{b}_{n'n''}\,b_{n'n} = a(n). \tag{5a}$$

Die Invarianz der Intensität J gegen die Transformation (4) können wir jetzt beweisen:

$$\begin{aligned}
\sum_E{}^{n'} J'_{n'} &= \sum_E{}^{n'} \int \bar{\psi}_a \bar{f} \psi'_{n'}\,\mathrm{d}\tau \cdot \int \bar{\psi}'_{n'} f \psi_a\,\mathrm{d}\tau \\
&= \sum_E{}^{n\,n'n''} \int \bar{\psi}_a \bar{f} \psi_n\,\mathrm{d}\tau \cdot \int \bar{\psi}_{n''} f \psi_a\,\mathrm{d}\tau\,\bar{b}_{n'n'}\,b_{n'n} \\
&= \sum_E{}^{n} \int \bar{\psi}_a \bar{f} \psi_n\,\mathrm{d}\tau \cdot \int \bar{\psi}_n f \psi_a\,\mathrm{d}\tau \\
&= \sum_E{}^{n} J_n.
\end{aligned}$$

Dabei sind die Gleichungen (4) und (5a) benutzt.

§ 2. Über das Rechnen mit Dirac-Operatoren.

Die Diracsche Gleichung des Elektrons benutzen wir in der Form

$$\left\{\sum_1^4{}^{\alpha} \gamma_\alpha \left(\frac{\partial}{\partial x_\alpha} + i\Phi_\alpha\right) + \frac{mc}{\hbar}\right\} \psi = 0. \tag{7}$$

(m soll immer die Ruhmasse des Elektrons bedeuten; für mc^2 werden wir häufig die Abkürzung E_0 benutzen.)

Φ_α sind die vier Komponenten des reduzierten elektromagnetischen Viererpotentials; mit dem Vektorpotential $\mathfrak{A}$ und dem skalaren Potential V sind sie verbunden durch die Beziehungen:

$$\Phi_\alpha = \frac{e}{\hbar c}\mathfrak{A}_\alpha \text{ für } \alpha = 1,2,3; \quad \Phi_4 = \frac{ie}{\hbar c}V;$$

$\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4$ sind Diracsche Operatoren, welche den bekannten Beziehungen genügen:

$$\gamma_\alpha\gamma_\beta + \gamma_\beta\gamma_\alpha = 2\cdot\delta_{\alpha\beta} \tag{8}$$

[Bedeutung des Symbols $\delta_{\alpha\beta}$ wie in Gleichung (1)].

Von einer speziellen Darstellung der γ_α durch vierreihige Matrizen können wir absehen. Die in den Rechnungen auftretenden Größen (insbesondere die Wellenfunktionen ψ) gehören einem hyperkomplexen Zahlkörper[1]) an, dessen Basis die folgenden 16 Zahlen bilden:

$$1,\ \gamma_\alpha,\ \gamma_\alpha\gamma_\beta,\ \gamma_\alpha\gamma_\beta\gamma_\gamma,\ \gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4. \tag{9}$$

Die physikalisch sinnvollen Größen (wie Dichte, Strom usw.) haben alle die Gestalt $\bar\psi\Pi\psi$, wobei Π eine Zahl aus dem γ_α-Körper ist. Das Überstreichen einer Größe (wie $\bar\psi$) soll immer „adjungiert" bedeuten[2]).

Die Größen $\bar\psi\Pi\psi$ sind nicht von den γ_α frei und können daher keine unmittelbare physikalische Bedeutung haben. Nach Sauter[3]) können wir jedoch durch Spezialisierung[4]) der Wellenfunktionen $\bar\psi$ und ψ erreichen,

---

[1]) Der Körper der γ_α wurde bereits von Clifford als eine Verallgemeinerung der Quaternionen aufgestellt. Vgl. hierüber den Artikel von Study in der Enzyklopädie d. Math. Wissensch. **1**, 1, S. 147; im Abschnitt 12 findet man einiges über die Cliffordschen Zahlen, dabei einen Hinweis auf die Originalarbeiten von Clifford (Anm. zu S. 180). — [2]) Die adjungierte Wellengleichung und die adjungierte Wellenfunktion sind so definiert, daß die „Kontinuitätsgleichung" gilt: $\sum_1^4{}_\alpha \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\bar\psi\gamma_\alpha\psi = 0$. Die Normierungs- und Orthogonalitätsbedingung für diskrete Eigenfunktionen erhält man daraus in bekannter Weise durch Integration über den gesamten Raum $\mathrm{d}\tau = \mathrm{d}x_1\cdot\mathrm{d}x_2\cdot\mathrm{d}x_3$ unter Benutzung des Gaußschen Satzes:

$$\int\bar\psi_n\gamma_4\psi_m\,\mathrm{d}\tau = \delta_{nm}\cdot N,$$

wobei N eine für alle ψ_n gleich zu wählende γ_α-Größe ist. Die auch für kontinuierliche Eigenfunktionen gültige Entwicklungsvorschrift lautet:

$$\int\mathrm{d}\tau\,\bar\psi_n\gamma_4\sum{}'_{n'}a(n')\psi'_n = a(n)\cdot N.$$

[3]) Fritz Sauter, ZS. f. Phys. **63**, 803, 1930; **64**, 295, 1930. — [4]) Die Spezialisierung besteht darin, daß man ψ von rechts, $\bar\psi$ von links mit einer dreifach entarteten Zahl aus dem Körper der γ_α multipliziert. ψ und $\bar\psi$

daß alle Größen $\bar{\psi} \Pi \psi$ zu der Dichte $\bar{\psi} \gamma_4 \psi$ (und damit zu dem „Normierungsintegral" $\int \psi \gamma_4 \psi \, d\tau$) in einem γ_α-freien Verhältnis stehen. Das Verhältnis von $\bar{\psi} \Pi \psi$ zu $\int \bar{\psi} \gamma_4 \psi \, d\tau$ deuten wir dann als die dem Ausdruck $\bar{\psi} \Pi \psi$ entsprechende physikalische Größe.

§ 3. Die allgemeine Streuformel.

Die Wellengleichung (7) habe für ein gegebenes *statisches* Potentialfeld Φ_α das Fundamentalsystem von Lösungen

$$\psi_n = u_n \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}. \tag{10}$$

Die u_n seien von der Zeit unabhängig. n ist der Repräsentant für sämtliche auftretende Parameter.

Zu dem statischen Potentialfeld komme noch das zeitlich variable Feld einer linear polarisierten Lichtwelle. Diese sei dargestellt durch das Vektorpotential

$$\mathfrak{A}^0 = \mathfrak{a} \left\{ e^{2\pi i \nu \left(t - \frac{(\mathfrak{e}\mathfrak{r})}{c}\right)} + e^{-2\pi i \nu \left(t - \frac{(\mathfrak{e}\mathfrak{r})}{c}\right)} \right\}. \tag{11}$$

$\mathfrak{a}$ ist der Amplitudenvektor, $\mathfrak{e}$ der Einheitsvektor in der Fortpflanzungsrichtung und $\mathfrak{r}$ der Ortsvektor. $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{e}$ stehen aufeinander senkrecht, daher ist $(\mathfrak{a}, \mathfrak{e}) = 0$.

Nach den bekannten Methoden der Störungstheorie[1]) können wir das Vektorpotential der Streustrahlung berechnen. Das Ergebnis[2]) ist:

$$\mathfrak{A}_{an} = C \cdot e^{-2\pi i \nu' t} \cdot \sum_N \left(\frac{\int \bar{u}_n \gamma \, u_N \cdot e^{-\frac{2\pi i}{c} \nu'(\mathfrak{e}'\mathfrak{r})} d\tau \cdot \int \bar{u}_N (\gamma \mathfrak{a}) \, u_a \cdot e^{\frac{2\pi i}{c} \nu(\mathfrak{e}\mathfrak{r})} d\tau}{E_N - E_a - h\nu} \right.$$
$$\left. + \frac{\int \bar{u}_n (\gamma \mathfrak{a}) \, u_N \cdot e^{\frac{2\pi i}{c} \nu(\mathfrak{e}\mathfrak{r})} d\tau \cdot \int \bar{u}_N \gamma \, u_a \cdot e^{-\frac{2\pi i}{c} \nu'(\mathfrak{e}'\mathfrak{r})} d\tau}{-E_N + E_n - h\nu} \right). \tag{12}$$

---

haben dann nicht mehr 16, sondern nur mehr 4 Komponenten. Genau dasselbe erreicht man durch die übliche Darstellung der ψ durch eine vierreihige Matrix mit einer einzigen Kolonne $\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix}$.

[1]) Die Anwendung der Störungsrechnung ist berechtigt, wenn a klein ist gegen $h\nu/e$ und E_0/e. Man sieht sofort, daß dies unter normalen Verhältnissen sicher erfüllt ist: $a = h\nu/e$ entspricht einem Energiestrom $4\pi \mathfrak{S} = h^2 \nu^4 / c e^2$. Die Größe $\mathfrak{S}$ hat bereits für ultrarotes Licht ($\lambda = 10^4$ Å) einen Wert von 10^5 mkg pro cm²sec. Für Röntgenstrahlung von der Wellenlänge 0,1 Å ergibt sich gar durch den cm² ein *Massen*transport von 10^6 Tonnen/sec. (Zum Vergleich: die auf die Erde einfallende Sonnenstrahlung beträgt weniger als 1 mkg in der Minute pro cm².) — [2]) Die Formel (12) gibt eine „Einzelausstrahlung" (s. § 1). Über die Herleitung s. I. Waller, ZS. f. Phys. **61**, 837, 1930. Unsere Formel (12) ist die Formel (10) von Waller (bis auf einen unwesentlichen Vorzeichenunterschied in den Exponenten).

γ ist hierin der Dreiervektor $(\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3)$, ν' ist die Frequenz der Streustrahlung und $\mathfrak{e}'$ der Einheitsvektor in ihrer Fortpflanzungsrichtung.

Die scheinbaren Konvergenzschwierigkeiten, welche durch das Auftreten der kontinuierlichen Eigenfunktionen bedingt sind, brauchen uns hier nicht zu beschäftigen, weil wir aus der Formel (12) nur solche Folgerungen ziehen werden, auf welche Konvergenzfragen keinen Einfluß haben.

Die in (12) auftretenden Zustände u_a und u_n nennen wir wie bisher Anfangs- und Endzustand; die u_N werden wir im folgenden gewöhnlich als „Zwischenzustände" bezeichnen.

§ 4. Allgemeines über den Compton-Effekt am gebundenen Elektron. Vergleich der exakten Lösung mit dem Effekt am gebundenen Elektron nach Casimir und am freien Elektron.

In diesem Paragraphen wollen wir einen Überblick über den Wert der beiden zur Diskussion stehenden Näherungsverfahren gewinnen. Zu diesem Zwecke werden wir die Streuformel (12) etwas eingehender betrachten.

a) Unterschied der beiden Näherungsverfahren. Zunächst muß festgestellt werden, worin die beiden Näherungsverfahren bestehen. Casimir setzt für den Anfangszustand ψ_a exakt die Eigenfunktion des gebundenen Elektrons ein, für die Zwischenzustände ψ_N und den Endzustand ψ_n dagegen benutzt er die Eigenfunktionen des freien Elektrons. Wichtig sind die Zeitfaktoren $e^{-\frac{i}{\hbar} E t}$, welche in den ψ enthalten sind, da die Energiedifferenzen in den Nennern der Streuformel (12) den Kern unserer Betrachtungen bilden werden. Der Anfangszustand ist streng monochromatisch. Für ein wasserstoffähnliches Atom im Grundzustande beträgt die Energie $E_a = E_0 \sqrt{1-\alpha^2}$ mit $\alpha = \frac{Z e^2}{\hbar c}$. Die Zwischenzustände und der Endzustand werden als ebene Wellen (bis auf einen konstanten Faktor) beschrieben durch $e^{\frac{i}{\hbar}(\mathfrak{p}\,\mathfrak{r}) - \frac{i}{\hbar} E_\mathfrak{p} t}$. Sie kennzeichnen ein freies Elektron vom Impuls $\mathfrak{p}$ und von der dazugehörigen Energie $E_\mathfrak{p} = \sqrt{E_0^2 + c^2 \mathfrak{p}^2}$. ($\mathfrak{p}$ wäre hierbei noch mit dem Index n bzw. N zu versehen.)

Die Behandlung des Atoms als Paket freier Elektronen unterscheidet sich von der Casimirschen Behandlung durch die Zeitabhängigkeit des Anfangszustandes. Statt der exakten Eigenfunktion $\psi_a = u_a \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E_a t}$

setzt man ein Aggregat ebener Wellen[1]) $\int a(\mathfrak{p}) \cdot u_{\mathfrak{p}} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E_{\mathfrak{p}} t} \, d\mathfrak{p}$; die Koeffizienten $a(\mathfrak{p})$ sind so zu bestimmen, daß $\int a(\mathfrak{p}) \cdot u_{\mathfrak{p}} \, d\mathfrak{p} = u_a$. Wenn wir diese Entwicklung für u_a auch in die exakte Eigenfunktion einführen, gelangen wir zu einer übersichtlichen Gegenüberstellung der beiderlei Anfangszustände:

$$\psi_a = \begin{cases} \int d\mathfrak{p}\, a(\mathfrak{p}) \cdot u_{\mathfrak{p}} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E_a t}, & \text{exakt (und nach Casimir).} \\ \int d\mathfrak{p}\, a(\mathfrak{p}) \cdot u_{\mathfrak{p}} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E_{\mathfrak{p}} t}, & \text{für das Paket freier Elektronen.} \end{cases} \tag{13}$$

Der Unterschied liegt in der Tat in der Zeitabhängigkeit, die nur im ersten Falle monochromatisch ist (E_a ist unabhängig von $\mathfrak{p}$ im Gegensatz zu $E_{\mathfrak{p}}$).

Die Streuformel (12) hat nur für einen monochromatischen Anfangszustand Sinn; auf das Wellenpaket ist sie daher nicht ohne weiteres anwendbar. Wir müssen vielmehr unter u_a in (12) die einzelne monochromatische Komponente des Wellenpakets $[= a(\mathfrak{p})\, u_{\mathfrak{p}}]$ verstehen und die hieraus errechneten Intensitäten nachträglich inkohärent überlagern. In den Nennern von (12) haben wir dabei natürlich statt E_a zu setzen $E_{\mathfrak{p}}$.

b) Grobe Formulierung der Bedenken gegen das Casimirsche Verfahren. Wir verfolgen jetzt etwas eingehender die Anwendung des Casimirschen Näherungsverfahrens auf die Streuformel (12); dabei werden wir sofort auf denselben Einwand stoßen, der in korpuskularem Gewande bereits in der Einleitung enthalten ist. Casimir setzt voraus, daß die auf das Elektron übertragene Energie groß ist gegen die Ruheenergie des Elektrons. Unter dieser Voraussetzung könnte man die Anwendung des Näherungsverfahrens etwa folgendermaßen begründen:

In der Streuformel (12) treten verschiedene Integrale auf, unter denen ich $\int \bar{u}_N (\gamma \mathfrak{a})\, u_a \cdot e^{\frac{2\pi i \nu}{c} (\mathfrak{e}\tau)} \, d\tau$ herausgreifen will. Dieses Integral ist nur dann wesentlich von Null verschieden, wenn in den Zuständen a und N solche Impulsgebiete in merklicher Stärke vorhanden sind, deren Differenz $(\mathfrak{p}_N - \mathfrak{p}_a)$ gleich dem Lichtimpuls $\frac{h\nu}{c}\mathfrak{e}$ ist. Das heißt aber, daß unter den

---

[1]) Bemerkung über die benutzten Bezeichnungen: $\psi_a = u_a \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E_a t}$, der Anfangszustand, ist eine Eigenfunktion des gebundenen Elektrons. Dagegen soll $\psi_{\mathfrak{p}} = u_{\mathfrak{p}} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E_{\mathfrak{p}} t}$ die Diracsche Eigenfunktion eines *freien* Elektrons darstellen, welches sich mit dem (vektoriellen) Impuls $\mathfrak{p}$ bewegt. Die Betrachtung ist vereinfacht; in Wirklichkeit besitzt die Dirac-Gleichung des freien Elektrons zu jedem Impuls vier linear unabhängige Eigenlösungen, die sich durch das Vorzeichen der Energie und des Spins unterscheiden.

gegebenen Voraussetzungen ($h\nu$ groß) nur solche Zwischenzustände einen Beitrag liefern, deren Energie E_N sehr groß ist. Ähnlich kann man sich überlegen, daß die in Betracht kommenden Endzustände eine sehr hohe Energie E_n besitzen müssen. Für sehr große Energiewerte ist aber zwischen den Eigenfunktionen des freien und denen des gebundenen Elektrons kein großer Unterschied. Wenn man daher für Zwischen- und Endzustände die Eigenfunktionen des freien Elektrons benutzt, scheint man keinen großen Fehler zu machen.

Einer genaueren Betrachtung kann diese Begründung nicht standhalten. Es ist zwar richtig, daß sich die Eigenfunktionen des gebundenen Elektrons für große Energien verhalten wie ebene Wellen mit langsam veränderlicher Amplitude, Fortschreitungsrichtung und Wellenlänge; jedoch erfolgt die Zuordnung von Frequenz und Wellenlänge, d. h. also von Energie und Impuls, nicht nach der für das freie Elektron gültigen Formel $E^2 = E_0^2 + c^2\mathfrak{p}^2$, sondern nach der entsprechenden Formel für das gebundene Elektron $(E - V)^2 = E_0^2 + c\mathfrak{p}^2$. Die Wellenlänge ist eine Funktion des Ortes ($\lambda = h/|\mathfrak{p}|$; die potentielleEnergie V ist ortsabhängig). Wennwir wirklich die exakte Lösung durch eine ebene Welle ersetzen wollen, so müssen wir dafür sorgen, daß Frequenz und Wellenlänge dieser ebenen Welle mit der exakten Lösung wenigstens im Mittel übereinstimmen. Wir können dies etwa dadurch erreichen, daß wir für die potentielle Energie einen geeigneten Mittelwert einsetzen, etwa den Wert an derjenigen Raumstelle, welche hauptsächlich zur Ausstrahlung beiträgt; dies ist die Stelle, an welcher der Anfangszustand seine maximale Dichte besitzt. Das Casimirsche Verfahren setzt $V = 0$. Dies entspricht unendlich großer Entfernung vom Kern, also einer Stelle, welche sicher keinen Beitrag zur Ausstrahlung liefert.

Zunächst sehen wir davon ab, daß ein Mittelwert von V im Grenzfalle großer Energien gegen E zu vernachlässigen ist; bei der späteren eingehenderen Betrachtung wird eine solche Vernachlässigung nicht mehr möglich sein. Wir wollen jetzt überlegen, wie das Casimirsche Verfahren bei der Auswertung der Streuformel (12) etwa zu verbessern wäre. Wir setzen für u_N und u_n ebene Wellen, ebenso wie Casimir, ordnen aber Energie und Impuls etwas anders zu. Statt des Casimirschen $E_{\mathfrak{p}_N}$ schreiben wir $E_{\mathfrak{p}_N} + \bar{V}$ für E_N und ebenso $E_{\mathfrak{p}_N} + \bar{V}$ für E_n. (Wie ersichtlich, bedeutet $\mathfrak{p}_N$ bzw. $\mathfrak{p}_n$ den Impuls der ebenen Welle u_N bzw. u_n und $\bar{V}$ eine geeignete mittlere potentielle Energie des Anfangszustandes.) Unser Verbesserungsvorschlag verändert nur die in (12) auftretenden Energienenner; statt $E_a - E_{\mathfrak{p}_N}$ und $E_{\mathfrak{p}_N} - E_{\mathfrak{p}_n}$ schreiben wir

$E_a - (E_{\mathfrak{p}_N} + \widetilde{V})$ und $E_{\mathfrak{p}N} + \widetilde{V} - (E_{\mathfrak{p}_n} + \widetilde{V})$. Wenn wir hierin die Klammern etwas anders setzen, erhalten wir $(E_a - \widetilde{V}) - E_{\mathfrak{p}_N}$ und $E_{\mathfrak{p}_N} - E_{\mathfrak{p}_n}$. Das nämliche erhalten wir, wenn wir in (12) für u_N und u_n exakt die Eigenfunktionen des freien Elektrons einführen (also auch $E_n = E_{\mathfrak{p}_n}$ und $E_N = E_{\mathfrak{p}_N}$), aber von der Energie des gebundenen Anfangszustandes E_a die mittlere potentielle Energie $\widetilde{V}$ abziehen. $E_a - \widetilde{V}$ ist aber nichts anderes als die mittlere Energie $\widetilde{E}_{\mathfrak{p}}$ des Pakets freier Elektronen (13). Daraus sieht man, daß die vorgeschlagene Verbesserung übereinstimmt mit der in der Einleitung korpuskular begründeten Forderung: wenn man als Zwischen- und Endzustände Wellenfunktionen des freien Elektrons benutzt, dann muß man auch den Anfangszustand als Paket freier Elektronen ansetzen.

c) Genauere Formulierung des Vorhergehenden. Um aus dem eben skizzierten Einwand eine einigermaßen beweiskräftige Überlegung zu gewinnen, müssen wir die Verhältnisse eingehender betrachten. Wir dürfen nicht von einer „mittleren" Energie des Pakets freier Elektronen ausgehen, wie bei dem vorhergehenden groben Gedankengang. Die Berücksichtigung der genauen Energieverteilung ergibt Abweichungen der verschiedenen Näherungsverfahren voneinander, die nicht wie früher $\widetilde{V}$ im Grenzfall großer Energien einfach vernachlässigt werden dürfen[1]).

Wir benutzen wieder die Streuformel (12). Den Anfangszustand u_a zerlegen wir in seine Fourier-Komponenten nach (13): $u_a = \int a(\mathfrak{p})\, u_{\mathfrak{p}}\, d\mathfrak{p}$. Wir wollen das Casimirsche Verfahren in verbesserter Form anwenden auf einen kleinen Impulsbereich des Anfangszustandes, also in (12) für u_a setzen: $\int_{\mathfrak{p}_a} a(\mathfrak{p})\, u_{\mathfrak{p}}\, d\mathfrak{p}$. Das Integral ist hierbei nicht über den gesamten Impulsraum zu erstrecken, sondern nur über eine kleine Umgebung der (willkürlichen) Stelle $\mathfrak{p}_a$. Wir ersetzen den Endzustand u_n und die Zwischenzustände u_N wieder durch ebene Wellen, ordnen aber Energie und Impuls nicht nach dem Energiesatz für das freie Elektron zu. Wir vollziehen diese Zuordnung vielmehr so, daß Wellenlänge und Frequenz der ebenen Welle mit Wellenlänge und Frequenz der exakten Eigenfunktion übereinstimmen an der für die Ausstrahlung wichtigsten Raumstelle. Es liegt nahe, hierfür eine Stelle zu wählen, an welcher sich ein Elektron mit dem Impuls $\mathfrak{p}_a$ und der Energie des Anfangszustandes E_a korpuskular befinden kann.

[1]) Mit anderen Worten: diejenige mittlere potentielle Energie $\widetilde{V}$, welche wir einführen müßten, um das exakte Resultat zu erhalten (ein solches $\widetilde{V}$ existiert ja immer), ist nicht nur vom Anfangszustand abhängig, sondern auch von der einfallenden Lichtenergie $h\nu$. Daher darf im Grenzfall $h\nu \to \infty$ nicht einfach $\widetilde{V}$ gegen $E_{N,n}$ und $h\nu$ gestrichen werden.

(Man wird nämlich annehmen können, daß sich dort das Elektron wellenmechanisch mit besonders großer Wahrscheinlichkeit aufhält.) Wir bestimmen also diese Raumstelle so, daß das dort herrschende Potential V' der Gleichung genügt:

$$(E_a - V')^2 = E_0^2 + c^2 \mathfrak{p}_a^2. \tag{14}$$

Die Energie des Zwischenzustandes[1]) N mit dem Impuls $\mathfrak{p}_N$ berechnen wir dann aus

$$(E_N - V')^2 = E_0^2 + c^2 \mathfrak{p}_N^2. \tag{15}$$

Bevor wir den Ansatz noch näher begründen, überlegen wir, welche Folgen unsere „Verbesserung" des Casimirschen Verfahrens hat.

Bei der Auswertung der Formel (12) unterscheiden sich die verschiedenen Näherungsverfahren nur durch den Wert der auftretenden Energienenner. Zum Beispiel für $E_N - E_a - h\nu$ steht nach Casimir $E_{\mathfrak{p}_N} - E_a - h\nu$, bei der Behandlung am freien Elektronenpaket steht für denselben Ausdruck $E_{\mathfrak{p}_N} - E_{\mathfrak{p}_a} - h\nu$. Was haben wir dafür zu setzen nach unserem neuen Verbesserungsvorschlag? — Ersichtlich wird nach (15) $E_N = E_{\mathfrak{p}_N} + V'$. V' bestimmt sich aus (14) zu $V' = E_a - E_{\mathfrak{p}_a}$. Setzen wir dies ein, so erhalten wir für den fraglichen Nenner

$$E_{\mathfrak{p}_N} + E_a - E_{\mathfrak{p}_a} - E_a - h\nu = E_{\mathfrak{p}_N} - E_{\mathfrak{p}_a} - h\nu.$$

Das heißt aber: unser „verbessertes" Casimirsches Verfahren ist identisch mit der Behandlung am Paket freier Elektronen.

Wir müssen noch etwas sagen zur Rechtfertigung des Ansatzes (14) für V'. An sich möchten wir gern für V' einen solchen Wert einsetzen, daß wir die exakte Streuformel erhalten; ein solcher Mittelwert V' existiert sicher, wir kennen ihn aber nicht, solange wir die exakte Streuformel nicht kennen. Als Ersatz wählen wir deshalb für V' das Potential an derjenigen Raumstelle, an welcher sich korpuskular das Elektron von der Energie E_a und dem Impuls $\mathfrak{p}_a$ befinden muß. Die Wellenmechanik hebt diese Notwendigkeit auf; wir postulieren aber, daß die Forderungen, welche korpuskular mit Notwendigkeit erfüllt sein müssen, auch wellenmechanisch mit großer Wahrscheinlichkeit erfüllt sind. Deshalb erblicken wir in dem durch (14) definierten V' einen besonders wichtigen Mittelwert für das Potential.

Bei dem Verfahren von Casimir steht für V' nicht, wie es sein sollte, ein Mittelwert, sondern der Extremwert $V' = 0$. Dies führt mit Sicherheit zu Abweichungen von der exakten Lösung.

---

[1]) Und analog des Endzustandes n.

d) Zusammenfassende Darstellung der Gründe, die uns die Behandlung des Compton-Effektes am Paket freier Elektronen dem Casimirschen Verfahren vorziehen lassen. Wir ziehen die Berechnung des Compton-Effektes mit Hilfe des Pakets freier Elektronen dem Casimirschen Verfahren vor mit folgender Begründung: Unser Verfahren ist einfach und konsequent; es wird durch physikalische Betrachtungen über die Natur des Compton-Effektes nahegelegt. Das Casimirsche Verfahren bringt eine scheinbare Verbesserung, die aber inkonsequent ist (Elektron einmal frei und einmal gebunden) und unmittelbar physikalische Bedenken herausfordert. Ein Fehler, mit dem das Verfahren behaftet ist, konnte in den vorhergehenden Betrachtungen ohne weiteres aufgedeckt werden ($V' = 0$ ist Extremwert, weicht daher sicher von dem „exakten" V' ab). Ein ähnlicher Fehler kann wohl bei dem konsequenten Verfahren auch auftreten; er ist aber nicht von vornherein zu sehen [da das V' aus (14) ein Mittelwert ist wie das „exakte"]. Der von Casimir gegen das konsequente Verfahren vorgebrachte Einwand[1]), daß die Abweichungen in den Energien von der Größenordnung α^2 sind, richtet sich gegen das Casimirsche Verfahren, während das konsequente Verfahren nicht unmittelbar davon betroffen wird. (Dies war ja der Inhalt der Ausführungen der Einleitung und insbesondere dieses Paragraphen.) Dadurch scheint genügend begründet, daß wir unser Verfahren dem Casimirschen vorziehen, daß wir also feststellen: wenn man schon für *End-* und *Zwischenzustände* die Wellenfunktionen des freien Elektrons benutzt, dann muß man auch den *Anfangs*zustand als Paket freier Elektronen ansetzen. Darüber hinaus wollen wir jetzt versuchen, plausibel zu machen, daß man überhaupt eine gute Näherung erhält, wenn man statt der Eigenfunktionen des gebundenen Elektrons solche des freien Elektrons benutzt.

e) Versuch, die Verwendung von Wellenfunktionen des freien Elektrons statt derer des gebundenen zu rechtfertigen. Wir haben bisher immer nur darauf geachtet, daß die exakte Eigenfunktion und die an ihrer Stelle benutzte ebene Welle an den wichtigsten Raumstellen gleiche Frequenz und gleiche Wellenlänge besitzen. Die Güte unseres Verfahrens hängt davon ab, ob für das Resultat wirklich nur *Frequenz* und *Wellenlänge* der Eigenfunktionen ausschlaggebend sind, ob wir nicht vielleicht noch auf Amplitudenunterschiede, also auf Normierungsfragen, Rücksicht zu nehmen haben.

---

[1]) Zitiert in unserer Einleitung.

Die Streuformel (12) ließe sich ohne weiteres ausrechnen, wenn die von N abhängigen Energienenner nicht wären. Für kleine[1]) $h\nu$ z. B. ist für alle in Betracht kommenden N die Differenz $E_N - E_a$ gegen $h\nu$ zu vernachlässigen, ebenso $E_n - E_N$. Darauf beruht die bekannte Behandlung des Compton-Effekts nach Schrödinger durch Wentzel[2]). Setzt man für die Nenner den Wert $h\nu$ ein, dann bleiben noch Summationen der Gestalt $\sum^N \int \bar{u}_N f \,\mathrm{d}\tau \int g u_N \,\mathrm{d}\tau$. Das erste Integral $\int \bar{u}_N f \,\mathrm{d}\tau$ ist (bis auf das Normierungsintegral N) der Entwicklungskoeffizient von $\gamma_4 f$ nach u_N. Daher wird

$$\sum^N \left(\int \bar{u}_N f \,\mathrm{d}\tau\right) g u_N = N \cdot g \gamma_4 f$$

und

$$\sum^N \int \bar{u}_N f \,\mathrm{d}\tau \cdot \int g u_N \,\mathrm{d}\tau = N \cdot \int g \gamma_4 f \,\mathrm{d}\tau \cdot N. \tag{16}$$

Alle speziellen Annahmen über die Zwischenzustände sind ohne Einfluß außer der Energie-Impuls-Beziehung, welche wir benutzen müßten, um das Konstantsetzen der Energienenner zu rechtfertigen.

Im allgemeinen Falle, wenn $h\nu$ nicht klein ist und deshalb $E_a - E_N$ usw. nicht gegen $h\nu$ vernachlässigt werden darf[3]), können wir doch an eine ähnliche Auswertung der Summationen denken. Wir müssen uns zu diesem Zwecke nach einem besseren Mittelwert für die Energienenner umsehen. Zu diesem Mittelwert führen uns ähnliche Energie-Impulsbetrachtungen, wie sie uns früher zur Verbesserung des Casimirschen Verfahrens verholfen haben:

Wir betrachten wieder einen kleinen Impulsbereich des Anfangszustandes mit dem mittleren Impuls $\mathfrak{p}_a$. Die in der Streuformel (12) auftretenden Integrale sind nur dann von Null verschieden, wenn zwischen den darin enthaltenen Eigenfunktionen und der Lichtwelle der Impulssatz erfüllbar ist. Man kann sich demnach leicht überlegen, daß nur die folgenden Impulsgebiete der Zwischen- und Endzustände einen Beitrag zur Ausstrahlung liefern: $\mathfrak{p}_N = \mathfrak{p}_a + \frac{h\nu}{c}\mathfrak{e}$ und $\mathfrak{p}_n = \mathfrak{p}_N - \frac{h\nu'}{c}\mathfrak{e}'$. Dies gibt uns einen Hinweis auf eine geeignete mittlere Energie für End- und Zwischenzustände: Wir nehmen dafür diejenigen Energien, welche den ausgezeichneten Impulsen korpuskular entsprechen, an der für die Ausstrahlung wichtigsten Stelle; wir können

---

[1]) Genauer: $E_0 \gg h\nu \gg$ Bindungsenergie. — [2]) Zur Theorie des Compton-Effektes, ZS. f. Phys. **43**, 1 u. 779, 1927; vgl. die Darstellung bei Sommerfeld, Wellenmech. Ergänzungsband, Kap. II, § 7, insbesondere S. 252. — [3]) Dies ist nur *scheinbar* paradox; die übertragene Energie ist eine Funktion von $h\nu$.

diese wählen, wie bei unseren früheren Betrachtungen [Formel (14) und (15)]. Wenn wir die Energienenner in (12) durch unsere Mittelwerte ersetzen, so läßt sich die Summation über N wieder ausführen und wir kommen zum Ziel, ohne über die Zwischenzustände etwas anderes vorauszusetzen als die Energie-Impulsbeziehung.

Nach den Vorschriften unseres § 1 erhalten wir die Gesamtausstrahlung, indem wir die Einzelausstrahlungen beim Übergang nach allen möglichen Endzuständen inkohärent überlagern. D. h. wir müssen aus dem Vektorpotential (12) die Intensität berechnen und dann über n summieren. Die Summation über die Endzustände n lassen sich auf dieselbe Weise ausführen, wie wir dies für die Zwischenzustände N gezeigt haben, also ausschließlich auf Grund von Energie-Impulsbetrachtungen[1]). Dies zeigt, daß der Compton-Effekt auch wellenmechanisch im wesentlichen der momentane elastische Stoß zwischen Elektron und Lichtquant ist; sogar die *Intensität* der Streustrahlung wird durch Energie- und Impulssatz bestimmt. Die Überlegungen der Einleitung bestätigen sich, und wir sehen daraus, daß es wahrscheinlich wenig Unterschied macht, ob wir konsequent mit freien oder konsequent mit gebundenen Elektronen rechnen.

§ 5. Die Wellenfunktionen des freien Elektrons.

Für die spätere Berechnung der Streuung am Paket freier Elektronen benötigen wir ein orthogonales und normiertes Fundamentalsystem von Eigenlösungen der Diracschen Gleichung für $\Phi_a = 0$ [siehe Gleichung (7)]. Auf Einzelheiten und auf die expliziten Ausdrücke für die Lösungen brauche ich nicht einzugehen; ich stelle nur in großen Zügen zusammen, was für das Verständnis der folgenden Rechnungen erforderlich scheint.

Die allgemeine Orthogonalitäts- und Normierungsbedingung wurde in § 1 abgeleitet und ist durch Formel (2) gegeben. Durch die Benutzung Diracscher Eigenfunktionen werden einige geringfügige Abänderungen dieser Formel notwendig

$$\int d\tau\, \bar{\psi}_n \gamma_4 \sum\nolimits^{n'} a(n')\, \psi_{n'} = a(n) \cdot N. \tag{17}$$

N ist hierbei die „Normierung", eine γ_a-Zahl, welche von den Parametern n des Systems unabhängig ist.

[1]) Bei den Impuls-Energiebetrachtungen, die wir bei der Summation der Zwischenzustände anstellen müssen, tritt noch eine Komplikation ein: zu jedem Impuls gehören zwei Energien, eine positive und eine negative. Daher trägt nicht nur eine Stelle N wesentlich zur Ausstrahlung bei, sondern zwei. Durch geeignete Erweiterung der Nenner und durch Einführung von Operatoren für die Energien läßt sich aber trotzdem die Summation durchführen.

Die Bedingungen (17) können wir mit Eigenfunktionen des freien Elektrons befriedigen, wenn wir als Parameter [in (17) repräsentiert durch n] den Impulsvektor $\mathfrak{p}$ wählen und einer dem Impuls $\mathfrak{p}$ zugeordneten Lösung die folgende Gestalt geben:

$$\psi_{\mathfrak{p}} = v_{\mathfrak{p}} \cdot \frac{e^{\frac{i}{\hbar}(\mathfrak{p}\,\mathfrak{r}) - \frac{i}{\hbar} E_{\mathfrak{p}} t}}{h^3 z}. \tag{18}$$

$v_{\mathfrak{p}}$ enthält die γ_α, ist aber räumlich und zeitlich konstant. Setzen wir den Ansatz (18) in (17) ein, dann bleibt als Normierungsbedingung

$$\bar{v}_{\mathfrak{p}} \gamma_4 v_{\mathfrak{p}} = N. \tag{19}$$

Um ein Fundamentalsystem von Lösungen zu haben, müssen wir beachten, daß zu jedem Impuls $\mathfrak{p}$ vier linear unabhängige Eigenfunktionen der Dirac-Gleichung für das freie Elektron gehören $\psi^1_{\mathfrak{p}}$, $\psi^2_{\mathfrak{p}}$, $\psi^3_{\mathfrak{p}}$, $\psi^4_{\mathfrak{p}}$. (Die Orthogonalität dieser vier Funktionen ist gegeben durch die Beziehung: $\bar{v}^\alpha_{\mathfrak{p}} \gamma_4 v^\beta_{\mathfrak{p}} = 0$, wenn $\alpha \neq \beta$.) Für unsere Entwicklung (13) des gebundenen Elektronenzustandes nach Eigenfunktionen des freien Elektrons ist die Vierfachheit dieser Eigenfunktionen ohne Bedeutung; die Ausstrahlung des freien Elektrons ist nämlich unabhängig von dem Spin und dem Vorzeichen der Energie im Anfangszustand. Man überlegt sich leicht, daß es für die Ausstrahlung keinen Unterschied macht, ob eine Impulskomponente des Anfangszustandes lautet

$$(c_1 \psi^1_{\mathfrak{p}} + c_2 \psi^2_{\mathfrak{p}} + c_3 \psi^3_{\mathfrak{p}} + c_4 \psi^4_{\mathfrak{p}})\, \mathrm{d}\mathfrak{p}$$

oder $a(\mathfrak{p}) \cdot \psi_{\mathfrak{p}}\, \mathrm{d}\mathfrak{p}$, wobei $\psi_{\mathfrak{p}}$ irgendeine von den vier Eigenfunktionen sein kann und $a(\mathfrak{p})$ der Gleichung genügt [1])

$$\bar{a}(\mathfrak{p})\, a(\mathfrak{p}) = \bar{c}_1 c_1 + \bar{c}_2 c_2 + \bar{c}_3 c_3 + \bar{c}_4 c_4.$$

Für die in (19) auftretenden $v_{\mathfrak{p}}$ gilt die Relation

$$\bar{v}_{\mathfrak{p}} \gamma_4 v_{\mathfrak{p}} = \frac{E_{\mathfrak{p}}}{E_0} \bar{v}_{\mathfrak{p}} v_{\mathfrak{p}}. \tag{20}$$

Diese Beziehung wird uns nützlich sein bei einer Lorentz-Transformation des Vierervektors γ_α; mit Hilfe von (20) können wir nämlich den Ausdruck $\bar{v}_{\mathfrak{p}} \gamma_4 v_{\mathfrak{p}}$ (der nicht Lorentz-invariant ist), zurückführen auf die Invariante $\bar{v}_{\mathfrak{p}} v_{\mathfrak{p}}$.

---

[1]) In unseren Intensitätsformeln werden wir nur den Ausdruck $\bar{a}(\mathfrak{p}) \cdot a(\mathfrak{p})$ brauchen. Dieser bestimmt sich aus der folgenden Gleichung:

$$N \cdot \bar{a}(\mathfrak{p}) \cdot a(\mathfrak{p}) = \Big(\int e^{\frac{i}{\hbar}(\mathfrak{p}\,\mathfrak{r})} \bar{\psi}\, \mathrm{d}\tau\Big) \cdot \gamma_4 \Big(\int e^{-\frac{i}{\hbar}(\mathfrak{p}\,\mathfrak{r})} \psi\, \mathrm{d}\tau\Big).$$

[Man erhält diese Gleichung, indem man aus dem expliziten Ausdruck der vier $\psi^i_{\mathfrak{p}}$ die c_i ausrechnet und ihre Quadrate $(\bar{c}_i c_i)$ addiert.]

§ 6. Der Compton-Effekt an einem Paket freier Elektronen.

Wir berechnen die Strahlung eines Pakets freier Elektronen

$$\psi_a = \int \mathrm{d}\mathfrak{p}_1 \cdot \psi_{\mathfrak{p}_1} \cdot a(\mathfrak{p}_1)$$

im Lichtfeld. Dabei richten wir uns nach den Vorschriften des § 1. Die Einzelausstrahlung, welche dem einzelnen Übergang von unserem Anfangszustand ψ_a nach einem Endzustand $\psi_{\mathfrak{p}_2}$ entspricht [1]), besitzt das Viererpotential [2])

$$N \cdot \Phi_a = \frac{1}{r} \int \mathrm{d}\tau \int \mathrm{d}\mathfrak{p}_1 \, a(\mathfrak{p}_1) \cdot f_a(\mathfrak{p}_1, \mathfrak{p}_2) \cdot \frac{e^{-2\pi i \nu' t + \frac{i}{h}\left(\mathfrak{p}_1 - \mathfrak{p}_2 + \frac{h\nu}{c}\mathfrak{e} - \frac{h\nu'}{c}\mathfrak{e}', \, \mathfrak{r}\right)}}{h^3}. \tag{21}$$

f_a ist hierin ein Vierervektor, der die γ_l enthält. Er hängt von $\mathfrak{p}_1$ und $\mathfrak{p}_2$, aber nicht von den Raumkoordinaten und der Zeit ab. Auf den expliziten Ausdruck für f_a und auf dessen Berechnung brauchen wir nicht einzugehen. r ist der Abstand des Beobachtungspunktes, den wir für die Integration als konstant ansehen können.

ν' ist eine Funktion von $\mathfrak{p}_1$ und $\mathfrak{p}_2$, gegeben durch den Energiesatz

$$E_1 + h\nu = E_2 + h\nu'. \tag{22}$$

Wir haben dabei statt $E_{\mathfrak{p}_1}$ und $E_{\mathfrak{p}_2}$ kürzer geschrieben E_1 und E_2; diese Schreibweise soll im folgenden beibehalten werden.

Den Ausdruck (21) vereinfachen wir nach bekanntem Vorbild [3]) mit Hilfe des Fourierschen Integralsatzes. Zu diesem Zwecke führen wir für $\mathfrak{p}_1$ die neue Integrationsvariable $\mathfrak{P}_1$ ein; einen ähnlichen Ausdruck $\mathfrak{P}_2(\mathfrak{p}_2)$ benutzen wir zunächst als Abkürzung

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{P}_1 &= \mathfrak{p}_1 + \frac{h\nu}{c}\mathfrak{e} - \frac{E_1}{c}\mathfrak{e}', \\ \mathfrak{P}_2 &= \mathfrak{p}_2 + \frac{h\nu}{c}\mathfrak{e}' - \frac{E_2}{c}\mathfrak{e}'. \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

Für die Funktionaldeterminanten der beiden Transformationen (23) führen wir die Abkürzungen ein

$$\Delta_1 = \left|\frac{\partial \mathfrak{P}_1}{\partial \mathfrak{p}_1}\right| \qquad \Delta_2 = \left|\frac{\partial \mathfrak{P}_2}{\partial \mathfrak{p}_2}\right|. \tag{24}$$

[1]) Wir wollen immer den Anfangszustand durch den Index 1, den Endzustand durch den Index 2 kennzeichnen. — [2]) Wegen des auf der linken Seite von (21) auftretenden N vgl. § 2. — [3]) W. Gordon, Der Compton-Effekt nach der Schrödingerschen Theorie, ZS. f. Phys. **40**, 117, 1927. Die von uns benutzte Transformation s. S. 126—127 dieser Abhandlung.

Gleichung (21) bekommt unter Benutzung von (22) die neue Gestalt

$$N \cdot \Phi_a = \frac{1}{r} \int \mathrm{d}\tau \int \frac{\mathrm{d}\mathfrak{P}_1}{\Delta_1} a(\mathfrak{p}_1) \cdot f_a(\mathfrak{p}_1, \mathfrak{p}_2) \cdot \frac{e^{-2\pi i \nu' t + \frac{i}{h}(\mathfrak{P}_1 - \mathfrak{P}_2, \mathfrak{r})}}{h^3}. \tag{25}$$

Hierauf läßt sich der Fouriersche Integralsatz anwenden:

$$N \cdot \Phi_a = \frac{1}{r} \left[\frac{a(\mathfrak{p}_1)}{\Delta_1} \cdot f_a(\mathfrak{p}_1, \mathfrak{p}_2) \cdot e^{-2\pi i \nu' t} \right]_{\mathfrak{P}_1 = \mathfrak{P}_2}. \tag{26}$$

$\mathfrak{p}_1$ und $\mathfrak{p}_2$ sind jetzt voneinander abhängig; sie sind verknüpft durch den „Impulssatz" $\mathfrak{P}_1 = \mathfrak{P}_2$. Diese Verknüpfung wird bei den folgenden Rechnungen immer bestehen; wir können sie in der folgenden geläufigen Form schreiben:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{p}_1 + \frac{h\nu}{c}\mathfrak{e} &= \mathfrak{p}_2 + \frac{h\nu'}{c}\mathfrak{e}' \\ E_1 + h\nu &= E_2 + h\nu'. \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

Φ_a gibt das Viererpotential der „Einzelausstrahlung" $1 \to 2$ (siehe § 1). Die dazugehörige Einzelintensität J_{12} ist (bis auf eine universelle Konstante, die wir in die Größe f_a gezogen denken)

$$J_{12} = \nu'^2 \sum_{a=1}^{4} \overline{\Phi}_a \Phi_a. \tag{28}$$

Wir wollen die Gesamtintensität berechnen, müssen also nach § 1 die Einzelintensitäten zusammenzählen; wir erhalten

$$N^2 \cdot J = N^2 \cdot \int \mathrm{d}\mathfrak{p}_2 J_{12} = \frac{1}{r^2} \sum_a \int \mathrm{d}\mathfrak{p}_2 \frac{\bar{a}(\mathfrak{p}_1) a(\mathfrak{p}_1)}{\Delta_1^2}$$
$$\cdot f_a(\mathfrak{p}_1 \mathfrak{p}_2) \cdot f_a(\mathfrak{p}_1 \mathfrak{p}_2) \cdot \nu'^2. \tag{29}$$

Es ist bequem, statt $\mathfrak{p}_2$ als Integrationsvariable $\mathfrak{p}_1$ einzuführen. Wegen $\mathfrak{P}_1 = \mathfrak{P}_2$ ist

$$\mathrm{d}\mathfrak{p}_2 = \left| \frac{\partial \mathfrak{p}_2}{\partial \mathfrak{P}_2} \right| \cdot \left| \frac{\partial \mathfrak{P}_1}{\partial \mathfrak{p}_1} \right| \mathrm{d}\mathfrak{p}_1,$$

also

$$\mathrm{d}\mathfrak{p}_2 = \frac{\Delta_1}{\Delta_2} \cdot \mathrm{d}\mathfrak{p}_1.$$

Daher wird

$$N^2 \cdot J = \frac{1}{r^2} \int \frac{\mathrm{d}\mathfrak{p}_1}{\Delta_1 \cdot \Delta_2} a^2(\mathfrak{p}_1) \cdot f^2(\mathfrak{p}_1) \cdot \nu'^2. \tag{30}$$

Hierin haben wir schematisch abgekürzt: $\bar{a}(\mathfrak{p}_1) \cdot a(\mathfrak{p}_1)$ durch $a^2(\mathfrak{p}_1)$ und $\sum_a \bar{f}_a(\mathfrak{p}_1 \mathfrak{p}_2) \cdot f_a(\mathfrak{p}_1 \mathfrak{p}_2)$ durch $f^2(\mathfrak{p}_1)$. Das Argument $\mathfrak{p}_2$ lassen wir weg,

da ja seit der Ausführung des Fourier-Integrals $\mathfrak{p}_2$ eine Funktion von $\mathfrak{p}_1$ ist.

Die in (30) vorkommenden Größen müssen jetzt wirklich ausgerechnet werden. Die Ausdrücke für Δ_1, Δ_2 und ν' erhält man leicht aus den Gleichungen (23), (24) und (27):

$$\left.\begin{aligned} \Delta_1 &= D', \quad \Delta_2 = \frac{\nu}{\nu'} \cdot \frac{E_1}{E_2} \cdot D \\ \frac{\nu}{\nu'} &= \frac{D' + \frac{h\nu}{E_1}(1 - (\mathfrak{e}\,\mathfrak{e}'))}{D} \end{aligned}\right\} \tag{31}$$

mit den Abkürzungen

$$D = 1 - \frac{c\,(\mathfrak{p}_1\,\mathfrak{e})}{E_1}; \; D' = 1 - \frac{c \cdot (\mathfrak{p}_1\,\mathfrak{e}')}{E_1}.$$

Den Ausdruck $f^2(\mathfrak{p}_1)$ werden wir nicht direkt ausrechnen, sondern auf die schon bekannte Streuformel von Klein und Nishina zurückführen, die einen Spezialfall unserer Formel (30) darstellt. Die Klein-Nishina-Formel gibt die Streuintensität für ein anfangs ruhendes Elektron; wir erhalten sie aus der Formel (30), indem wir für $a^2(\mathfrak{p}_1)$ eine „Zackenfunktion" einsetzen, welche nur für $\mathfrak{p}_1 = 0$ von Null verschieden ist. Die Klein-Nishina-Intensität J_{KN} bestimmt sich demnach aus

$$N^2 \cdot J_{KN} = \left[\left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^3 \cdot \frac{E_2}{E_1}\right]_{\mathfrak{p}_1 = 0} \cdot r^2 \cdot \frac{f^2(0)}{r^2} \cdot \int \mathrm{d}\,\mathfrak{p}_1 \cdot a^2(\mathfrak{p}_1). \tag{32}$$

Die Werte für Δ_1 und Δ_2 haben wir aus (31) eingesetzt. Wenn der Anfangszustand normiert ist, dann ist

$$\int \mathrm{d}\,\mathfrak{p}_1\, a^2(\mathfrak{p}_1) = 1. \tag{33}$$

J_{KN}, geteilt durch die Primärintensität J_0, ist für natürliches[1]) Licht

$$\frac{J_{KN}}{J_0} = \frac{e^4 \cdot \left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^3}{2\,m^2\,c^4\,r^2} \left\{\frac{\nu'}{\nu} + \frac{\nu}{\nu'} - \sin^2\vartheta\right\}. \tag{34}$$

ϑ ist der Streuwinkel $\mathfrak{e}\,\mathfrak{e}'$, ν' ist die Streufrequenz, die sich aus (31) für $\mathfrak{p}_1 = 0$ ergibt.

Indem wir die Formeln (33) und (34) in (32) einsetzen, können wir $f^2(0)$ berechnen. Wir führen dies aus, schreiben dabei aber für

$$N^2 = \bar{v}_{\mathfrak{p}_1} \gamma_4 v_{\mathfrak{p}_1} \cdot \bar{v}_{\mathfrak{p}_2} \gamma_4 v_{\mathfrak{p}_2}$$

[1]) Die Rechnung läßt sich für polarisiertes Primärlicht ebenso durchführen.

(diesen Ausdruck würden wir bei der direkten Berechnung von f^2 zunächst statt N^2 erhalten).

$$\frac{\nu^2}{J_0}\cdot f^2(0) = \frac{e^4}{2m^2c^4}\left\{\frac{\nu'}{\nu}+\frac{\nu}{\nu'}-\sin^2\vartheta\right\}\frac{E_1}{E_2}\,\bar{v}_{\mathfrak{p}_1}\gamma_4 v_{\mathfrak{p}_1}\cdot\bar{v}_{\mathfrak{p}_2}\gamma_4 v_{\mathfrak{p}_2}. \quad (35)$$

$\mathfrak{p}_1$ ist in dieser Formel überall gleich Null zu setzen.

Es gelingt uns jetzt leicht, die Größe $f^2(\mathfrak{p}_1)$, welche wir suchen, auf das bekannte $f^2(0)$ zurückzuführen. $f^2(\mathfrak{p}_1)$ ist nämlich das innere Produkt zweier Vierervektoren (f^2 ist ja die Abkürzung für $\sum_a \bar{f}_a f_a$; $\bar{f}_a$ und f_a sind Vierervektoren) und daher invariant gegen Lorentz-Transformationen. (Aus ähnlichen Gründen ist auch J_0/ν^2 Lorentz-invariant; J_0/ν^2 ist nämlich bis auf eine universelle Konstante gleich dem Absolutquadrat des Vierer-potentials der einfallenden Lichtwelle.) Wir wählen eine Lorentz-Transformation so, daß $\mathfrak{p}_1$ zu Null wird. Dabei transformieren sich alle auftretenden Größen entsprechend, insbesondere die Vierervektoren:

$$\left(\mathfrak{p}_1, i\frac{E_1}{c}\right);\ \left(\mathfrak{p}_2, i\frac{E_2}{c}\right);\ (\nu\mathfrak{e}, i\nu);\ (\nu'\mathfrak{e}', i\nu');\ (\gamma_a).$$

Die Größen im transformierten System kennzeichnen wir durch einen oberen Index 0. Indem wir die Invarianz von $f^2(\mathfrak{p}_1)$ und von J_0/ν^2 benutzen, schreiben wir auf Grund der Formel (35):

$$\frac{\nu^2}{J_0}\cdot f^2(\mathfrak{p}_1) = \frac{\nu^{0\,2}}{J_0^0}\cdot f^{0\,2}(0) = \frac{e^4}{2m^2c^4}\left\{\frac{\nu^{0\prime}}{\nu^0}+\frac{\nu^0}{\nu^{0\prime}}-\sin^2\vartheta^0\right\}\frac{E_1^0}{E_2^0}$$
$$\cdot\,\bar{v}_{\mathfrak{p}_1^0}\gamma_4^0 v_{\mathfrak{p}_1^0}\cdot\bar{v}_{\mathfrak{p}_2^0}\gamma_4^0 v_{\mathfrak{p}_2^0}. \quad (36)$$

Die Ausdrücke $\bar{v}_{\mathfrak{p}_i^0}\cdot\gamma_4^0\cdot v_{\mathfrak{p}_i^0}$ und $\bar{v}_{\mathfrak{p}_2^0}\gamma_4^0 v_{\mathfrak{p}_2^0}$ führen wir auf die Norm zurück mit Hilfe der Formel (20):

$$\bar{v}_{\mathfrak{p}_i^0}\gamma_4^0 v_{\mathfrak{p}_i^0} = \frac{E_{\mathfrak{p}_i^0}}{E_0}\bar{v}_{\mathfrak{p}_i^0}v_{\mathfrak{p}_i^0} = \frac{E_{\mathfrak{p}_i^0}}{E_0}\bar{v}_{\mathfrak{p}_i}v_{\mathfrak{p}_i} = \frac{E_{\mathfrak{p}_i^0}}{E_{\mathfrak{p}_i}}\cdot N. \quad (37)$$

Das gesuchte $f^2(\mathfrak{p}_1)$ ergibt sich also zu

$$\frac{\nu^2}{J_0}\cdot f^2(\mathfrak{p}_1) = \frac{e^4}{2m^2c^4}\cdot\left\{\frac{\nu^{0\prime}}{\nu^0}+\frac{\nu^0}{\nu^{0\prime}}-\sin^2\vartheta^0\right\}\frac{E_1^{0\,2}}{E_1E_2}\cdot N^2. \quad (38)$$

Die Größen ν^0, $\nu^{0\prime}$, $\sin^2\vartheta^0$ und E_1^0 sind gegeben durch:

$$\left.\begin{aligned}&\frac{\nu^0}{\nu}=\frac{E_1}{E_0}D;\quad \frac{\nu^{0\prime}}{\nu'}=\frac{E_1}{E_2}D';\quad E_1^0=E_0;\\ &\sin^2\vartheta^0=\frac{2E_0}{E_1D}\cdot\frac{E_0}{E_1D'}(1-\cos\vartheta)-\left(\frac{E_0}{E_1D}\cdot\frac{E_0}{E_1D'}(1-\cos\vartheta)\right)^2.\end{aligned}\right\} \quad (39)$$

D und D' sind die gleichen Abkürzungen, wie in (31).

Den Wert von $f^2(\mathfrak{p}_1)$ nach (38) und von Δ_1, Δ_2 nach (31) setzen wir jetzt in die Formel (30) ein und erhalten:

$$\frac{J}{J_0} = \frac{e^4}{2m^2c^4}\int\left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^3 \frac{E_0}{E_1 D}\cdot\frac{E_0}{E_1 D'}\cdot\left\{\frac{\nu D}{\nu' D'}+\frac{\nu' D'}{\nu D}-\sin^2\vartheta^0\right\} a^2(\mathfrak{p}_1)\,\mathrm{d}\mathfrak{p}_1. \quad (40)$$

Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit der von Pauli[1]) hergeleiteten Streuformel für bewegte freie Elektronen. Was Pauli berechnet, entspricht in unserer Formel (40) der Strahlung einer einzelnen Komponente des Anfangszustandes (bei uns mit dem Gewicht $a^2\,\mathrm{d}\mathfrak{p}$), mit dem Unterschied, daß diese Komponente bei uns Teil eines ruhenden Wellenpakets ist, während sie sich bei Pauli mit der zum Impuls $\mathfrak{p}_1$ gehörigen Korpuskulargeschwindigkeit bewegt. Das hat zur Folge, daß sich die beiden Ergebnisse noch um Doppler-Faktoren (D, D') unterscheiden:

$$J_{0\,\mathrm{Pauli}} = D\cdot J_0; \quad J_{\mathrm{Pauli}} = D'\cdot J; \quad \text{also} \quad \left(\frac{J}{J_0}\right)_{\mathrm{Pauli}} = \frac{D'}{D}\,\frac{J}{J_0}.$$

§ 7. Intensität der Streustrahlung des gebundenen Elektrons.

Die Intensität der Streustrahlung eines Pakets freier Elektronen, dessen Impulsverteilung durch die Gewichtsfunktion $a^2(\mathfrak{p})$ gegeben ist, berechnet sich nach (40) zu

$$\frac{J}{J_0} = \int F(\mathfrak{p})\cdot a^2(\mathfrak{p})\,\mathrm{d}\mathfrak{p}. \quad (40\,\mathrm{a})$$

Die Bedeutung von $F(\mathfrak{p})$ ist aus (40) ersichtlich. Wir setzen jetzt für $a^2(\mathfrak{p})$ die Impulsverteilung eines Atomzustandes; (40a) gibt uns dann eine Näherungsformel für die Streustrahlung des betreffenden Atoms (Begründung § 4). Bei der weiteren Behandlung von (40a) nehmen wir an, daß $a^2(\mathfrak{p})$ nur vom absoluten Betrag p des Impulses abhängt, also

$$a^2(\mathfrak{p}) = a^2(p).$$

Für $\mathfrak{p}$ führen wir Polarkoordinaten p, Θ, Φ ein, so daß

$$\mathrm{d}\mathfrak{p} = p^2\,\mathrm{d}p\cdot\mathrm{d}(\cos\Theta)\,\mathrm{d}\Phi$$

wird. (40a) geht dann über in

$$\frac{J}{J_0} = \int a^2(p)\cdot 4\pi p^2\,\mathrm{d}p\cdot G(p) \quad (41)$$

mit

$$G(p) = \frac{1}{4\pi}\int\int F(\mathfrak{p})\,\mathrm{d}(\cos\Theta)\,\mathrm{d}\Phi.$$

---

[1]) W. Pauli, Helv. Phys. Acta **6**, 279, 1933.

Die Normierungsbedingung (33) für den Anfangszustand geht über in

$$\int a^2(p) \cdot 4\pi p^2 \, \mathrm{d}p = 1. \tag{42}$$

$G(p)$ läßt sich leicht exakt ausintegrieren. Man erhält:

$$\frac{G(p)}{e^4(1-\beta^2)/2m^2c^4r^2} = \frac{1}{2\beta} \cdot \log\left(\frac{1+\beta}{1-\beta} \cdot \frac{1+\eta-\beta}{1+\eta+\beta}\right) \cdot \frac{1}{\eta^5}$$
$$\cdot [6A^2 - 2A\eta^2\cos\vartheta + 6\eta(1-\cos\vartheta) - \eta^2\{(1-\cos\vartheta)(1-3\cos\vartheta)$$
$$+ \beta^2\sin^2\vartheta\} + \eta^3(1-\cos\vartheta)(1+3\cos\vartheta)]$$
$$- \frac{1}{2\beta} \cdot \log\left(\frac{1+\eta+\beta}{1+\eta-\beta}\right) \cdot \frac{6A\cos\vartheta}{\eta^3} - \left(\frac{1}{1-\beta^2} + \frac{1}{(1+\eta)^2-\beta^2}\right)$$
$$\cdot \frac{1}{\eta^4}[3A^2 + 2A\eta(1-\cos\vartheta) - \frac{1}{2}\eta^2\{(1-\cos\vartheta)(1-3\cos\vartheta) + \beta^2\sin^2\vartheta\}]$$
$$- \frac{1}{(1+\eta)^2-\beta^2} \cdot \frac{1}{\eta^3}[2A(1-\cos\vartheta-\eta\cos\vartheta)$$
$$+ \eta^2(1-\cos\vartheta)(1+3\cos\vartheta) - \eta^3(3\cos^2\vartheta-1)]$$
$$+ \left(\frac{1}{(1-\beta^2)^2} - \frac{1+\eta}{\{(1+\eta)^2-\beta^2\}^2}\right) \cdot \frac{A^2}{\eta^3} - \frac{1+\eta}{\{(1+\eta)^2-\beta^2\}^2}$$
$$\cdot \frac{1}{\eta^2}[2A(1-\cos\vartheta-\eta\cos\vartheta) - \eta^2(1-\cos\vartheta)(1+3\cos\vartheta) + \eta^3(3\cos^2\vartheta-1)]$$
$$+ \frac{(1+\eta)^2 + \frac{\beta^2}{3}}{\{(1+\eta)^2-\beta^2\}^2}\left[\frac{1}{2}(1-\cos\vartheta)(1-3\cos\vartheta)\right.$$
$$\left. + \frac{\beta^2}{2}\sin^2\vartheta - \eta(1-\cos\vartheta)(1+3\cos\vartheta) + \frac{1}{2}(2\cos^2\vartheta - \sin^2\vartheta)\cdot\eta^2\right]. \tag{43}$$

Hierin ist

$$\eta = \frac{h\nu}{E}(1-\cos\vartheta), \quad A = \frac{E_0}{E} \cdot (1-\cos\vartheta) \quad \text{und} \quad \beta = \frac{cp}{E} = \frac{v}{c}.$$

Der Ausdruck $G(p)$ ist eine Funktion von β^2 allein $\left(E = \frac{E_0}{\sqrt{1-\beta^2}}\right)$.

Die Funktion $a^2(p)$ hat ein starkes Maximum in dem Impulsbereich, welcher auf der Bohrschen Bahn des betrachteten Atomzustandes möglich ist. Beim Grundzustand des wasserstoffähnlichen Atoms (Kreisbahn) ist dies eine scharfe Stelle, der $\beta = \frac{Ze^2}{\hbar c} = \alpha$ entspricht. Gegenüber der Funktion $a^2(p)$ können wir $G(p)$ als langsam veränderlich betrachten; zur näherungsweisen Auswertung der Formel (41) ersetzen wir deshalb $G(p)$ durch $G(p_{\text{Bohr}})$ und erhalten:

$$\frac{J}{J_0} = G(p_{\text{Bohr}}). \tag{44}$$

Hierbei ist die Normierungsbedingung (42) benutzt. p_{Bohr} ist für Kreisbahnen genau definiert, bei anderen Zuständen wäre ein geeigneter mittlerer Impuls auf der Bohrschen Bahn zu nehmen.

In (44) nehmen wir noch eine Entwicklung nach Potenzen von β^2 vor. Für die ersten beiden Glieder dieser Entwicklung erhalten wir:

$$\frac{J}{J_0} = \frac{e^4}{2m^2c^4r^2}\left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^3 \cdot \left[\frac{\nu'}{\nu} + \frac{\nu}{\nu'} - \sin^2\vartheta + \frac{\beta^2}{6}\left\{8\frac{\nu}{\nu'}(1-\cos\vartheta)\right.\right.$$
$$-6+5\sin^2\vartheta + \frac{\nu'}{\nu}(14+3\sin^2\vartheta) - 4\left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^2(3\sin^2\vartheta+4\cos\vartheta+3)$$
$$\left.\left.+20\left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^3\right\}\right]. \tag{45}$$

§ 8. Über den Geltungsbereich der Streuformel. Verschobene und unverschobene Linie.

Für den Compton-Effekt am gebundenen Elektron haben wir eine Reihe von Formeln aufgestellt: (40a), (41), (44) und (45). Den Geltungsbereich dieser Formeln wollen wir der Reihe nach diskutieren.

Die Formel (40a) entsteht dadurch, daß wir das Atom durch ein Paket freier Elektronen ersetzen. Die wichtigste Veränderung, welche dadurch verursacht wird, ist das Verschwinden der unverschobenen Linie: während bei der exakten Behandlung ein Teil der Streustrahlung die Frequenz der Primärstrahlung aufweist, tritt bei der Streuung am Paket freier Elektronen nur eine verbreiterte verschobene Linie auf. [Die spektrale Verteilung läßt sich errechnen aus den Formeln (28) und (26)]. Aus den Betrachtungen am Ende des § 4 geht jedoch hervor[1]), daß $A = \sum_n [\mathfrak{A}_{a\,n}\mathfrak{e}']^2 \cdot \frac{1}{\nu'}$ unabhängig davon ist, ob wir mit den Funktionen des freien oder des gebundenen Elektrons rechnen. Die Intensität der Streustrahlung nach (40a) ist bis auf eine universelle Konstante C gleich $\nu'^3 \cdot A$. Für die exakte Behandlung zerfällt A in zwei Teile $A = A_u + A_v$, entsprechend der verschobenen und der unverschobenen Linie. Die Intensität der unverschobenen Linie bzw. der verschobenen Linie ist gegeben durch

$$J_u = C \cdot \nu^3 A_u, \quad J_v = C \cdot \nu'^3 A_v.$$

Für die nach (40a) berechnete Intensität J gilt:

$$J = C \cdot \nu'^3 A = J_v + \left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^3 J_u.$$

[1]) Wir haben dies dort nicht näher ausgeführt; man kann sich aber leicht überlegen, daß die jetzige Behauptung mit den dortigen Auseinandersetzungen im Einklang ist. (Der zugesetzte Faktor $1/\nu'$ ist allerdings eine Näherung.)

Formel (40a) gibt uns die Intensität der verschobenen Linie also nur, wenn keine unverschobene Linie auftritt, d. h. $J_u = 0$. Dies ist der Fall, wenn die auf die Rückstoßelektronen übertragene Energie $h(\nu - \nu')$ von der Größenordnung der Ruheenergie des Elektrons oder noch größer ist.

J ist gleich der Summe der Intensitäten der verschobenen und der unverschobenen Linie, wenn $(\nu'/\nu)^3$ sich wenig von 1 unterscheidet. Auf jeden Fall aber läßt sich aus (40a) die Intensität der verschobenen Linie errechnen, indem man von J die mit $(\nu'/\nu)^3$ multiplizierte Intensität der unverschobenen Linie abzieht[1]). Die Intensität der unverschobenen Linie läßt sich berechnen; es wird wohl genügen, dabei die unrelativistische Schrödingersche Theorie zu benutzen.

Die Grundannahme der ganzen Rechnung, daß A von der Wahl der Eigenfunktionen (ob vom gebundenen oder freien Elektron) unabhängig ist (wenigstens angenähert), bleibt freilich problematisch[2]), selbst wenn sie nach den Ausführungen des § 4 plausibel ist.

Das Verfahren von Casimir hat Aussicht auf Richtigkeit höchstens, wenn die übertragenen Energien groß sind gegen die Ruheenergie E_0 des Elektrons. Eine solche Beschränkung des Gültigkeitsbereichs ist bei *unserem* Verfahren nicht notwendig; wir müssen nur, wenn die übertragene Energie klein ist gegen die Ruheenergie, in der angegebenen Weise auf die unverschobene Linie Rücksicht nehmen. Wir wollen aber voraussetzen, daß die übertragene Energie groß ist gegen die *Bindungs*energie ($\sim \alpha^2 E_0$); sonst wird nämlich die Deutung unserer Intensitätsformel sehr kompliziert, da wir dann nicht

$$J = J_u \cdot \left(\frac{\nu}{\nu'}\right)^3 + J_v$$

setzen dürfen, sondern die Breite der Compton-Linie des freien Elektronenpakets berücksichtigen müssen.

Die Voraussetzung, welche zu der Formel (41) führt, lautet:

$$a^2(\mathfrak{p}) = a^2(p).$$

Dies ist gleichbedeutend mit der Isotropie des betrachteten Streumediums; denn selbst, wenn der Zustand des einzelnen Atoms in dem Medium nicht kugelsymmetrisch ist, so sind doch die verschiedenen Atome in dem isotropen Medium vollkommen unregelmäßig orientiert. Man überlegt sich

---

[1]) Ebenso müßte man noch eventuell auftretende Raman-Linien berücksichtigen, die in J mit dem Faktor $(\nu'/\nu_{\text{Raman}})^3$ behaftet sind. — [2]) Das Verfahren von Casimir ist in dieser Hinsicht ebenso problematisch.

leicht, daß man die im Durchschnitt pro Atom gestreute Strahlung exakt aus der Formel (41) erhält, wenn man

$$a^2(p) = \frac{1}{4\pi}\int a^2(\mathfrak{p})\,\mathrm{d}(\cos\Theta)\,\mathrm{d}\Phi$$

setzt, worin jetzt $a^2(\mathfrak{p})$ die Impulsverteilung in einem speziellen, irgendwie orientierten Atom bedeutet.

Die Gültigkeit der Formel (44), in welcher wir statt $G(p)$ den konstanten Wert $G(p_{\text{Bohr}})$ gesetzt haben, hängt davon ab, daß wirklich $G(p)$ gegenüber $a^2(p)$ langsam veränderlich ist. Dies ist durchaus nicht selbstverständlich, da $a^2(p)$ nicht, wie man das von den räumlichen Verteilungen gewohnt ist, exponentiell abfällt. Beim wasserstoffähnlichen Atom verhält sich $a^2(p)$ für große p wie $\sim p^{-8}$. Man kann aber leicht einsehen, daß $G(p)$ wirklich langsam veränderlich ist in dem Bereich von p, der etwas zur Ausstrahlung beiträgt. $G(p)$ verhält sich angenähert wie eine Konstante für $p < mc$; das ist der Impulsbereich, in dem für alle Atome der Impuls der Bohrschen Bahn der K-Schale enthalten ist. Außerhalb des Bohrschen Bahnimpulses nimmt $a^2(p)$ ab $\sim p^{-8}$, während $G(p)$ außerhalb mc wie p^{-2} verschwindet. Deshalb liefert wirklich diejenige Impulsstelle den Hauptbeitrag, an welcher $a^2(p)$ sein Maximum hat; dies ist aber $p = p_{\text{Bohr}}$.

Für hinreichend kleine β kann (44) bequemerweise durch (45) ersetzt werden.

Bemerkenswert ist, daß sich für den Grundzustand eines wasserstoffähnlichen Atoms die Formel (45) unmittelbar durch Entwicklung der Formel (41) nach Potenzen von $\beta^2 = \alpha^2$ ergibt; die vereinfachenden Annahmen, welche zu der Formel (44) führten, sind für die beiden ersten Glieder der Entwicklung nach β^2 exakt erfüllt.

§ 9. Streuung für harte Primärstrahlung und kleine Streuwinkel. Vergleich mit der Formel von Casimir.

Unsere Streuformeln (44) und (45) wenden wir jetzt auf den Grenzfall an, welcher den Arbeiten von Pauli und Casimir (l. c.) zugrunde liegt; dieser „Lim L", wie ihn Pauli nennt, besteht darin, daß $h\nu \to \infty$, $\vartheta \to 0$ strebt, jedoch so, daß ν'/ν einem festen Grenzwert < 1 zustrebt. Da $\frac{\nu}{\nu'} = 1 + \eta \cdot \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}$ ist, muß auch η einen festen Grenzwert besitzen. Um unseren Grenzübergang durchzuführen, haben wir in (43) für ϑ und

für $A = \frac{E_0}{E}(1-\cos\vartheta)$ Null einzusetzen. Ebenso haben wir mit Formel (45) zu verfahren. Daraus ergeben sich die Gleichungen:

$$\frac{J}{J_0} = \frac{e^4}{2m^2c^4r^2}(1-\beta^2)\left[\frac{2}{(1+\eta)^2-\beta^2} - \frac{2\eta(1+\eta)}{\{(1+\eta)^2-\beta^2\}^2} + \eta^2\frac{(1+\eta)^2+\frac{\beta^2}{3}}{\{(1+\eta)^2-\beta^2\}^3}\right]. \quad (46)$$

$$\frac{J}{J_0} = \frac{e^4\cdot\left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^3}{2m^2c^4r^2}\left[\left(\frac{\nu'}{\nu}+\frac{\nu}{\nu'}\right)+\frac{\beta^2}{3}\left(-3+7\frac{\nu'}{\nu}-14\left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^2+10\left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^3\right)\right]. \quad (47)$$

Die Streuformel, welche Casimir auf Grund seines Verfahrens berechnet, ist davon gänzlich verschieden. Sie lautet:

$$\frac{J}{J_0} = \frac{e^4\left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^3}{2m^2c^4r^2}\left(\frac{\nu'}{\nu}+\frac{\nu}{\nu'}\right)\left[1+\frac{\beta^2}{2}+\frac{25}{24}\beta^4+\frac{\beta^5}{\pi}\log\frac{h\nu}{mc^2}+\cdots\right]. \quad (48)$$

Der wesentliche Unterschied zwischen (46) und (48) besteht darin, daß (46) für sehr große ν/ν' (d. h. wenn fast die ganze Energie des einfallenden Lichtquants auf das Elektron übertragen wird), in die Klein-Nishina-Formel übergeht, während (48) für hinreichend große $h\nu$ beliebig weit von dieser abweicht (wegen des logarithmischen Gliedes).

Das Auftreten des logarithmischen Gliedes ist, wie Casimir bemerkt, „auf den ersten Anblick befremdend". In der Tat hat dieses Glied seinen Ursprung in der gewaltsamen Abänderung der Energienenner, entsprechend der im Casimirschen Verfahren enthaltenen Verletzung des Energiesatzes, welche wir ja in § 4 eingehend besprochen haben. Es besteht deshalb kaum ein hinreichender Grund zu der Annahme, daß ein derartiges logarithmisches Glied auch in einer exakten Streuformel auftreten wird.

Man stellt leicht fest, daß die Abweichungen von der Klein-Nishina-Formel nach Casimir und nach unserer Rechnung verschiedenes Vorzeichen haben. Nach Casimir ist die Streustrahlung des gebundenen Elektrons im Lim L größer, als die Klein-Nishina-Formel angibt, wie man der Formel (48) ohne weiteres ansieht. Das umgekehrte Verhalten zeigt bei etwas näherer Betrachtung die Formel (47) (durch welche für nicht zu große β^2 die genauere Formel (46) ersetzt werden kann). Der Ausdruck $-3+7(\nu'/\nu)-14(\nu'/\nu)^2+10(\nu'/\nu)^3$, der für die Abweichung von der Klein-Nishina-Formel maßgebend ist, hat nämlich immer negatives Vor-

zeichen für $0 \leqq \nu'/\nu < 1$. (Andere Werte kann ja ν'/ν nicht annehmen.) Dieses negative Vorzeichen der Abweichung tritt aber nur im Lim L auf, d. h. wenn der Streuwinkel sehr klein und trotzdem ν'/ν merklich kleiner als 1 ist. Anderenfalls ist die Abweichung von der Klein-Nishina-Formel immer positiv; dies ist aus (45) ersichtlich. Die dort auftretende Korrektur läßt sich in zwei Summanden zerspalten, von denen der eine immer positiv, der andere immer negativ ist, und der eine für $\vartheta = 0$, der andere für $\nu'/\nu = 1$ verschwindet:

$$8\frac{\nu}{\nu'}(1-\cos\vartheta) - 6 + 5\sin^2\vartheta + \frac{\nu'}{\nu}(14 + 3\sin^2\vartheta) - 4\left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^2(3\sin^2\vartheta + 4\cos\vartheta + 3) + 20\left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^3$$

$$= \left[8(1-\cos\vartheta)\left(\frac{\nu}{\nu'} + 2\frac{\nu'}{\nu}\right) + \sin^2\vartheta\left(5 + 3\frac{\nu'}{\nu} - 12\left(\frac{\nu'^2}{\nu}\right)\right)\right] - 2\left(1 - \frac{\nu'}{\nu}\right)\left(3 - 4\frac{\nu'}{\nu} + 10\left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^2\right).$$

Die Anwendung unserer Formeln auf die Streustrahlung und den Absorptionskoeffizienten von Atomen mit mehr Elektronen werden wir unter Umständen in einer zweiten Arbeit behandeln.

Zum Schluß möchte ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Geh. Rat Sommerfeld, für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine fördernde Teilnahme an ihrer Durchführung herzlich danken. Ferner danke ich ihm und Herrn Dr. Maue für wertvolle Ratschläge bei der Durchsicht des Manuskripts.

Ramanfrequenzen des Natriumnitrats in verschiedenen Zuständen.

Von **I. Ramakrishna Rao**, Andhra University, Waltair.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Mai 1934.)

Es zeigt sich, daß die Ramanfrequenzen des Natriumnitrats, die im kristallinen Zustand bei 726, 1071, 1389 und 1670 cm^{-1} liegen, sich in der Lösung nach 721, 1049, 1361 und 1683 cm^{-1} verschieben, während die inaktive Frequenz der Schmelze bei 1053 cm^{-1} liegt. Die Linien der Lösung sind diffuser, und zwar für die verschiedenen Linien in verschiedenem Maße. Die inaktive Frequenz der Lösung ändert sich etwas mit der Temperatur; die Linie wird dabei auch diffuser. Für den kristallinen Zustand läßt sich eine derartige Änderung nicht nachweisen. Alle diese Erscheinungen lassen sich durch eine Veränderung der relativen Lage des Stickstoffs zu den Sauerstoffatomen im NO_3-Ion deuten. Die die erregenden Linien begleitende Streuung wird auf die starke Anisotropie dieses Ions zurückgeführt.

1. Einleitung. Die Raman-Frequenzen des Natriumnitrats im kristallinen und gelösten Zustand sind schon von einer großen Zahl von Forschern[1]) untersucht worden, die eine Verschiebung der Frequenzen beim Übergang von dem einen Zustand zum anderen festgestellt haben. Um zu einer endgültigen Anschauung über die Änderungen der Molekülstruktur bei Zustandsänderungen zu gelangen, habe ich außerdem die Frequenzen von Schmelze und von Kristall und Lösung bei verschiedenen Temperaturen untersucht.

2. Versuchsanordnung. Zur Aufnahme des Raman-Spektrums von kristallinischem $NaNO_3$ wurde die von Krishnamurti[2]) angegebene Versuchsanordnung benutzt. Zur Untersuchung der Lösung mit gefilterter Strahlung diente die verbesserte, früher in dieser Zeitschrift beschriebene Form des Apparats[3]).

Zur Untersuchung der Substanz im geschmolzenen Zustande mußte jedoch eine neue Anordnung gefunden werden. In Fig. 1 ist die allgemeine Anordnung der verschiedenen Teile angedeutet. Die zu untersuchende Substanz befindet sich in einem Quarzrohr T_1, um welches ein Chromnickeldraht gewunden ist; durch einen passenden Strom bringt man die Substanz zum Schmelzen. Das Rohr T_1 ist von einem zweiten Quarzrohr T_2 umgeben, das als Mantel dient, um die direkte Abkühlung von T_1 durch

---

[1]) Die Literatur findet sich zusammengestellt bei K. W. F. Kohlrausch, Smekal-Raman-Effekt, S. 344. Berlin, Jul. Springer. — [2]) P. Krishnamurti, Ind. Journ. Phys. **5**, 1, 1930. — [3]) I. Ramakrishna Rao u. C. Sambasiva Rao, ZS. f. Phys. **88**, 129, 1934.

die Außenluft zu verhindern. Die Heraeussche Quarz-Quecksilberlampe Q, die sowohl vertikal wie horizontal betrieben werden kann, wird vertikal so dicht wie möglich an T_2 herangebracht; ihr Licht wird von den zylindrischen Spiegeln M_1 und M_2 in das Rohr zurückgeworfen. Das durch die Schmelze in T_1 vertikal gestreute Licht wird durch den über T_1 befindlichen Spiegel M_3 in den Kollimator des Spektrographen geworfen und vermittelst der Linse L auf den Spalt abgebildet.

3. Schwingungsarten im Natriumnitrat. Röntgenographische Untersuchungen haben ergeben, daß Natriumnitrat derselben Kristallgruppe angehört wie Calcit. Die Natriumatome sind symmetrisch um die Nitrationen angeordnet, so daß kein bestimmtes Natriumatom einer herausgegriffenen Nitratgruppe zugeordnet werden kann. In diesen letzteren liegen die drei Sauerstoffe und der Stickstoff nicht in derselben Ebene, sondern der Stickstoff liegt etwas über der Ebene der drei Sauerstoffatome. Die Schwingungen eines solchen Systems können in zwei Klassen geteilt werden, die inneren Schwingungen, die durch die gegenseitige Bewegung der Atome innerhalb jeder einzelnen Gruppe entstehen, wie z. B. die Schwingungen der Sauerstoffe und des Stickstoffs in der Nitratgruppe, und die äußeren Schwingungen, die der relativen Bewegung einer solchen Gruppe gegenüber einer anderen entsprechen.

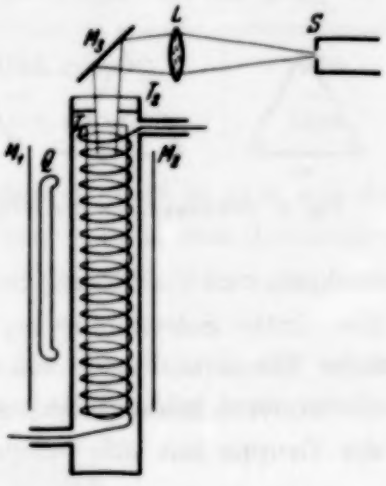


Fig. 1.

Die im Natriumnitratkristall möglichen äußeren Schwingungen sind die der Natriumatome gegen die Nitratgruppe. Bisher kennt man aber keine Raman-Frequenz, zu der Metallionen beitragen. Daher ist die einzige weitere äußere Schwingung, die möglich ist, die der Nitratgruppe im Ionengitter des Kristalls. Vielleicht verursachen diese Schwingungen die kleinen Raman-Frequenzen von 95 cm^{-1} und 183 cm^{-1}, die Krishnamurti[1]) für Natriumnitratkristalle gefunden hat. Da sie im Raman-Spektrum der Lösungen dieses Salzes vollständig fehlen, scheint diese Zuordnung der beiden Frequenzen ganz einleuchtend.

Betrachten wir jetzt die inneren Schwingungen, so können die Natriumatome, da sie einfach sind, nicht die Ursache sein. Daher müssen sämt-

[1]) P. Krishnamurti, Ind. Journ. Phys. **5**, 1, 1930.

liche Frequenzen, die für diesen Stoff gefunden werden, den Schwingungen innerhalb der Nitratgruppe zugeschrieben werden. Nielsen[1]) hat die möglichen Schwingungen einer solchen Gruppe diskutiert. Dies System ist imstande, vier Frequenzen auszusenden. Da sämtliche Atome der Nitratgruppe sehr nahe in einer Ebene liegen, wird die vierte Frequenz zu schwach, um beobachtet zu werden. Die Form der übrigen Schwingungen ist in der folgenden Fig. 2 gegeben.

ω_1 entspricht Schwingungen, bei denen der zentrale Stickstoff in Ruhe bleibt und die Sauerstoffatome längs der Richtung ihrer chemischen Bindung an den Stickstoff schwingen. Dies bringt keine Änderung des elektrischen Momentes mit sich und die Frequenz tritt daher nicht in Ultrarotabsorption auf. Dagegen ist die Linie im Raman-Spektrum sehr stark. ω_2 entspricht Schwingungen der Sauerstoffe und des Stickstoffs senkrecht zu der Ebene, in der sie liegen, d. h. längs der Symmetrieachse. Die dritte Schwingung ω_3 stammt von der Bewegung dieser Atome in ihrer Ebene und senkrecht zur Symmetrieachse, wie die Figur zeigt. Da die letzteren beiden Schwingungen eine Änderung des elektrischen Momentes der Gruppe mit sich bringen, erscheinen sie in Ultrarotabsorption.

Fig. 2. Schwingungen der NO_3-Gruppe.

4. Raman-Frequenzen des Natriumnitrats in verschiedenen Zuständen. Um zu sehen, wie diese Schwingungen sich unter verschiedenen Bedingungen ändern, wurde das Raman-Spektrum von Natriumnitrat in verschiedenen Zuständen bei verschiedenen Temperaturen untersucht.

Zunächst wurde das Spektrum des Kristalls mit dem von Krishnamurti beschriebenen Apparat aufgenommen. Da diese Substanz nur als Pulver zur Verfügung steht, waren wir auf die genannte Methode angewiesen.

Neben diesem Spektrum wurde das des geschmolzenen Natriumnitrats unter Verwendung einer Hartmannschen Blende aufgenommen.

Das dritte Spektrum mit Natriumnitrat in Lösung wurde neben diesen beiden mit derselben Blende aufgenommen. Da die Frequenzänderungen sehr klein sind, von der Größenordnung des Fehlers, der für die Messung der Wellenlängen möglich erscheint, mußte diese Vergleichsmethode der Spektren verwendet werden, da sonst möglicherweise die Unterschiede übersehen werden konnten.

---

[1]) H. H. Nielsen, Phys. Rev. **32**, 773, 1928.

Die so aufgenommenen Spektren haben zwei hervorstechende Eigenschaften. 1. Es tritt eine deutliche Verschiebung der Linie vom kristallinen Zustand zur Schmelze und von dieser zur Lösung auf. Während die Verschiebung zwischen Kristall und Schmelze beträchtlich ist, fallen die Linien für Schmelze und Lösung sehr dicht an dieselbe Stelle. Die mit einem Mikrometer ausgemessenen Frequenzen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 1.

Ramanfrequenzen des Natriumnitrats in cm^{-1}.

Zustand der Substanz	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4
Kristall	1071	726	1389 (scharf)	1670
Schmelze	1053	—	—	—
Lösung	1049	721	1361 (sehr diffus)	1683

ω_1 und ω_2, die als schwache Linien erscheinen, sind in dem mit der Schmelze aufgenommenen Bilde vollständig von dem breiten kontinuierlichen Spektrum verdeckt, das hier auftritt. Sie sind daher in dieser Tabelle nicht gegeben.

2. Es fällt auf, daß, während die Linien für den Kristall sehr scharf sind, sie für die beiden anderen Zustände verhältnismäßig breit werden.

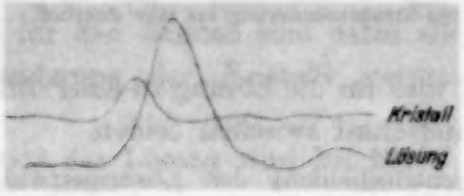


Fig. 3. Mikrophotometerkurven der NO_3-Linie im Kristall und in der Lösung.

Die Änderung von Frequenz und Schärfe der Raman-Linie $\delta\nu = 1049\ cm^{-1}$ beim Übergang vom kristallinen Zustand zur Lösung geht deutlich aus den in Fig. 3 gegebenen Mikrophotometerkurven hervor.

Die Aufnahme ist 49fach vergrößert. Die Kurve mit dem größeren Ausschlag entspricht der Lösung, die andere dem Kristall. Die beiden Kurven sind aufgenommen, während die Stellung der Platte mit den Spektren im Plattenhalter des Photometers nicht verändert wurde. Nach der Aufnahme des Spektrums der Lösung wurde der Plattenhalter ohne Störung der übrigen Photometerteile so verschoben, daß das Spektrum des Kristalls vor den Spalt gelangte, und dann das Photometer rückwärts gedreht. Auf die Art geben die beiden Kurven genau die relativen Lagen

der beiden Linien. Beide Hauptmerkmale der Spektren werden durch diese Kurven sehr deutlich wiedergegeben. Die Linie des Kristalls ist schärfer und liegt an einer anderen Stelle, als die der Lösung.

Für das Spektrum der Schmelze konnte keine Mikrometerkurve aufgenommen werden, weil das kontinuierliche Spektrum so stark war, daß die ihm entsprechende Schwärzung fast das Maximum erreichte.

Die Schärfenänderung der Linien vom Kristall zur Lösung ist nicht dieselbe für die drei Frequenzen. ω_3, die als schwache scharfe Linie für

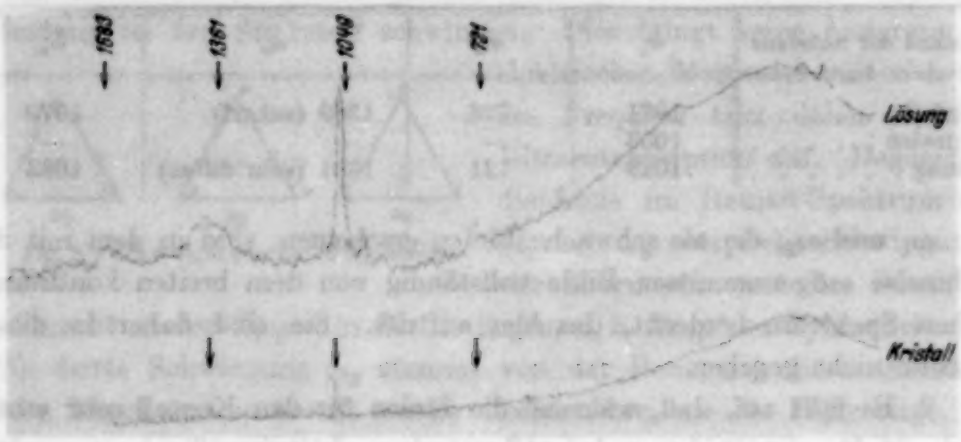


Fig. 4. Änderung der Linienstruktur vom Kristall zur Lösung. Die Strukturänderung ist sehr deutlich.

den Kristall erscheint, wird für die Lösung zu einer diffusen Bande. Fig. 4 zeigt deutlich den Unterschied zwischen beiden.

Eine weitere Eigentümlichkeit des Lösungsspektrums ist das Auftreten einer vierten Frequenz von etwa 1683 cm^{-1}, die bisher von niemand beobachtet worden ist, da diese von der Linie 4358 des Quecksilberbogens erregte Linie an dieselbe Stelle fällt, wie die von 4047 erregte Wasserbande, und wenn sie von 4047 erregt wird, fällt sie in unmittelbare Nähe der Linie 4358, die sie vollständig überdeckt. Man findet sie nur in einem mit einem Filter aufgenommenen Spektrum, bei dem die Linie 4047 absorbiert ist, so daß nur die Raman-Linien erscheinen, die von 4358 erregt werden. Diese Linie ist deutlich in Fig. 4 zu sehen. Die entsprechende Linie für den Kristall ist entweder zu schwach, um gefunden zu werden, oder fehlt dort vollständig.

Um zu sehen, wie Temperaturänderungen die inaktive Frequenz der Nitratgruppe beeinflussen, wurden Raman-Spektren des Kristallpulvers bei 40 und 300° C aufgenommen. Die beiden Spektren wurden mit Hilfe einer

Hartmannschen Blende nebeneinander aufgenommen, und die Mikrophotometerkurven der beiden zeigen keine merkliche Linienverschiebung für den Kristall beim Übergang zu höherer Temperatur. Jedoch wurde eine Frequenzänderung für die Lösung bei Veränderung der Temperatur

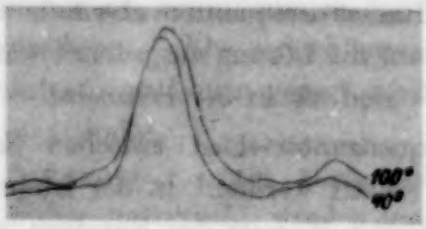


Fig. 5. Mikrophotometerkurven der Linie 1049 cm^{-1} bei 40° C und 100° C. Die Frequenzverschiebung ist verhältnismäßig klein, die Linie wird aber bei der höheren Temperatur beträchtlich breiter.

beobachtet. Fig. 5 stellt die Mikrophotometerkurven der Linie 1049 cm^{-1} einer Natriumnitratlösung bei 40 und 100° C dar.

Es folgt eine Zusammenfassung der aufgezählten Ergebnisse:

1. Die inaktive Raman-Linie des NO_3-Ions nimmt von 1071 im Kristall zu 1053 in der Schmelze, und von dort zu 1049 in der Lösung ab.

2. Während im Kristall die Linie scharf ist, ist sie in den beiden anderen Zuständen breit.

3. Die Unschärfe ist für verschiedene Linien verschieden, die entsprechenden Linien für den Kristall sind dabei alle gleich scharf.

4. Temperaturänderung der Kristalle verursacht keine Frequenzänderung.

5. Die Linie 1049 der Lösung wird bei 100° C etwas diffuser als bei 40° C und ihr Maximum ist ein wenig nach kleineren $\delta\nu$-Werten verschoben.

5. Erklärung dieser Änderungen. Im kristallinen Zustand ist jede Nitratgruppe von einer Anzahl positiver Kationen umgeben, die ein elektrostatisches Feld tragen. Da sich die Kationen in festen Lagen befinden, so liegt auch das elektrostatische Feld fest. Dieses Feld verursacht eine geringe Veränderung der relativen Lagen der Stickstoff- und Sauerstoffatome gegenüber der Lage, die sie ohne ein derartiges Feld einnehmen würden, d. h. wenn die NO_3-Ionen frei wären. Beim Schmelzen des Kristalles werden sowohl Kationen wie Anionen frei, so daß sie sich in beliebiger Richtung bewegen können; infolgedessen ändert sich die Lage des Feldes unaufhörlich gegenüber der Ebene der drei Sauerstoffatome. Auf diese Art wird das Stickstoffatom in einigen Fällen ebensoweit von

der Ebene der Sauerstoffatome fort, wie zu ihr hin verschoben. Die mittlere Lage des Stickstoffs ist also fast dieselbe, wie im freien Ion.

Da der relative Abstand des Stickstoffs von der Ebene der Sauerstoffatome im Kristall und in der Schmelze verschieden ist, sind die von diesem Abstand abhängigen Raman-Frequenzen ebenfalls verschieden. Dieselbe Erklärung kann auch auf die Lösung ausgedehnt werden, in der die Ionen noch zufälliger verteilt sind als in der Schmelze.

Der geringe Frequenzunterschied zwischen Schmelze und Lösung kann folgendermaßen erklärt werden. In der Lösung gestattet die große Dielektrizitätskonstante des Wassers den Kationen und Anionen getrennt zu bleiben. Das ist in der Schmelze unmöglich. Daher kann jedes Nitration von einer Anzahl Kationen umgeben sein, natürlich weniger als im kristallinen Zustand, deren resultierendes elektrostatisches Feld den Stickstoff etwas aus der Ebene der Sauerstoffatome verschiebt; die Verschiebung ist aber nicht so groß wie im Kristall. Daher liegt die Frequenz der Schmelze in der Mitte zwischen der des Kristalls und der Lösung.

Die Unschärfe der Linien für Schmelze und Lösung rührt höchst wahrscheinlich daher, daß für verschiedene Ionen die Stickstofflinie gegenüber ihrer Lage in den freien Ionen etwas verschieden verschoben ist. Da die Resultierende des elektrostatischen Feldes vom Zufall abhängig ist, ist in einigen Ionen das Stickstoffatom von der Ebene der Sauerstoffatome fort verschoben, während es in anderen auf die Ebene zu verschoben ist und in vielen Ionen das Stickstoffatom seine mittlere Lage behält. Daher werden die Frequenzen für verschiedene Ionen etwas verschieden, was als Unschärfe der Linie in Erscheinung tritt; das kommt für den kristallinen Zustand nicht vor.

Die verstärkte Unschärfe der Linie 1049 der Lösung bei 100° C gegenüber der bei 40° C mag daher kommen, daß die die NO_3-Gruppe umgebenden Kationen hier etwas größere Geschwindigkeiten haben, so daß die Streuung der mittleren Lagen der Stickstoffatome relativ zu den Sauerstoffatomen dort größer ist.

Eine Erscheinung bleibt jedoch unerklärt, nämlich der Schärfeunterschied der verschiedenen Linien für den gelösten Zustand. Während die Linien 721 und 1049 cm^{-1} verhältnismäßig scharf sind, ist die Linie 1361 cm^{-1} sehr diffus. Der einzige Unterschied in der Art der erregenden Schwingungen ist der, daß die beiden ersten Linien von symmetrischen Schwingungen der Atome in der Nitratgruppe stammen, während die letztere von asymmetrischen Schwingungen stammt, wie aus Fig. 2 hervor-

geht. Es sieht daher so aus, als ob die asymmetrischen Schwingungen innerhalb des Moleküls eine größere Unschärfe der Linien ergeben können.

Ein weiteres Beispiel für derartige Schwingungen bietet die zwischen 3700 und 3200 cm^{-1} liegende Wasserbande. Auch diese hat ihren Ursprung in den asymmetrischen Schwingungen der beiden Wasserstoffatome gegen das Sauerstoffatom. Ehe jedoch etwas Endgültiges über die Erklärung der Unschärfe dieser Linien gesagt werden kann, sind noch weitere Untersuchungen notwendig.

6. Anisotropie des Nitrations. Unter allen gelösten Elektrolyten, deren Raman-Spektren bisher untersucht worden sind, liefern Salpetersäure und die Nitrate eine erhebliche Verbreiterung der erregenden Quecksilberbogenlinien. Auch viele andere Substanzen, wie z. B. Benzol, zeigen diese Erscheinung. Nach der Untersuchung einer Reihe von verschiedenen Substanzkategorien gelangten Raman und Krishnan[1]) zu der Verallgemeinerung, daß diese Verbreiterung für alle diejenigen Substanzen charakteristisch ist, die stark optisch anisotrop sind. Sie erklärten diese Verbreiterung einfach als den unaufgelösten *P*- und *R*-Zweig der reinen Rotationaslinien der Moleküle. Auf Grund theoretischer Überlegungen gelangte auch Manneback[2]) zu dem quantitativen Schluß, daß die Verbreiterung, jedenfalls im Falle der zweiatomigen Moleküle, mit dem Quadrat der Anisotropie zunimmt.

Hält man diese Erklärung für die Verbreiterung auch im Falle des Nitrations für anwendbar, so muß man aus der starken Verbreiterung der unverschobenen Quecksilberlinien in dem von dieser Substanz gestreuten Licht schließen, daß dies Ion sehr stark anisotrop ist. Das ist nur dann möglich, wenn man annimmt, daß das Stickstoffatom der Ebene der drei Sauerstoffatome sehr nahe liegt. Das hat aber gerade Nielsen annehmen müssen, um die Schwingungsfrequenzen dieses Moleküls zu erklären.

---

[1]) C. V. Raman u. K. S. Krishnan, Nature **122**, 278, 882, 1928; Proc. Roy. Soc. London (A) **122**, 23, 1929. — [2]) C. Manneback, ZS. f. Phys. **62**, 224, 1930; **65**, 574, 1930.

Struktur und Polarisation der Ramanbanden des Wassers.

Von **I. Ramakrishna Rao,** Andhra University, Waltair.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Mai 1934.)

Es wird gezeigt, daß die Streifenstruktur der mit dem Hilgerschen E_1-Quarzspektrographen aufgenommenen Ramanbanden des Wassers nur vorgetäuscht sind und durch Interferenzeffekte an den Quarzteilen des Instruments entstehen. Ähnliche anomale Effekte fanden sich bei der Untersuchung der Polarisation der Wasserbanden mit dem E_2-Quarzspektrographen. Es hat sich daher als ratsam erwiesen, polarisiertes Licht nicht mit Quarzspektrographen zu untersuchen.

Wasser, dessen physikalische und chemische Eigenschaften von denen anderer Flüssigkeiten so vollständig verschieden sind, bildet auch bezüglich des von ihm gestreuten Lichtes eine Ausnahme. Während die meisten Flüssigkeiten scharfe und wohl definierte Raman-Linien liefern, ergibt dieser Stoff eine breite diffuse Bande, die sich fast von 3200 bis 3700 cm^{-1} erstreckt. Die vorliegende Untersuchung wurde in Angriff genommen, um festzustellen, ob diese Breite und Unschärfe auf eine unaufgelöste Feinstruktur der Bande zurückzuführen ist. Dazu wurde die Raman-Bande des Wassers unter verschiedenen Bedingungen mit Spektrographen geringer Auflösung untersucht. Die Bande zeigte in keinem Falle irgendeine Feinstruktur. Sie erschien immer kontinuierlich mit drei deutlichen, allmählich ineinander übergehenden Maxima.

Bolla [1]) hat angegeben, daß in dem mit einem im Ultraviolett stark auflösenden Hilgerschen E_1-Quarzspektrographen aufgenommenen Raman-Spektrum des Wassers die durch die Quecksilber-Resonanzlinie 2537 erregte Bande Feinstruktur zeigt. Die in der Zuschrift wiedergegebene Mikrophotometerkurve wies elf deutlich aufgelöste Banden auf. Diese Komponenten hatten gleichen Abstand und der Unterschied der Wellenzahlen zwischen zwei aufeinander folgenden Gliedern betrug 50 cm^{-1}. Das war ein überraschendes Ergebnis.

In einer späteren Zuschrift an Nature [2]) gibt er an, daß diese Entdeckung möglicherweise auf Interferenzeffekte im Quarzspektrographen zurückzuführen sei und keine wirkliche Feinstruktur bedeute. Um festzustellen, wieweit diese Struktur reell ist, habe ich die Untersuchung von Bolla

[1]) G. Bolla, Nature **128**, 546, 1931. — [2]) G. Bolla, ebenda **129**, 60, 1932.

wiederholt. Um die Struktur der Raman-Bande zu untersuchen, muß sie durch eine Linie erregt werden, die in ihrer Nähe keine anderen Linien hat, damit keine durch sie erregten Banden sich der zu untersuchenden überlagern. Auch muß die Bande selbst in einem Gebiet des Spektrums liegen, das keinerlei, auch keine schwachen Quecksilberlinien enthält. Die Linie 2537, durch die Bolla die Bande anregte, wird von zwei ihr sehr nahe liegenden anderen Linien begleitet. Daher ist seine Bande nicht rein, sondern ist durch Überlagerung der von den drei Linien angeregten Banden gebildet.

Die einzige Quecksilberlinie, die einzeln liegt, und für die sich die erregte Wasserbande in einem Gebiet des Spektrums befindet, das vollkommen frei von Linien ist, ist die Linie 2894 Å. Die durch diese Linie angeregte

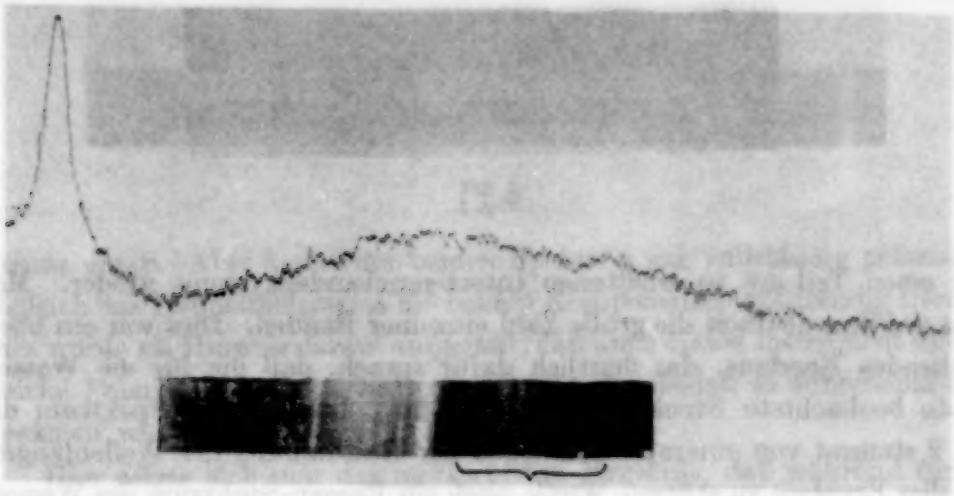


Fig. 1.

Raman-Bande des Wassers erstreckt sich von 3176 bis 3236 Å, mit einem Wellenzahlenbereich von 584 cm^{-1}. Diese Bande wurde als brauchbarste zur Untersuchung der Feinstruktur ausgewählt.

Wegen des starken Auflösungsvermögens des E_1-Quarzspektrographen mußte ungefähr 35 Stunden belichtet werden. Während dieser Zeit wurde die Temperatur des Wassers innerhalb der Grenzen $\pm 1^0$ auf 30^0 konstant gehalten. Fig. 1 zeigt die Bande mit ihrer Mikrophotometerkurve darüber. Die Bande ist durch eine Klammer bezeichnet. Die Feinstruktur der Bande tritt sehr klar hervor. Sie scheint aus elf deutlich voneinander getrennten Gliedern zu bestehen. Dies wurde daher für einen eindeutigen Beweis für ihre Feinstruktur angesehen. Was in dem Spektrum links von dieser Bande als Lichtfleck erscheint, ist die von der Quecksilberbogenlinie 2967

angeregte Wasserbande. Ihre Struktur ist, wenn auch schwach sichtbar, lange nicht so deutlich wie in unserer Bande.

Um nun festzustellen, ob diese Struktur wirklich reell ist, wurde mit demselben Spektrographen das Spektrum des Kohlebogens aufgenommen und als unterstes Spektrum in Fig. 2 wiedergegeben. Es erscheint kontinuierlich ohne Struktur. Setzt man aber zwischen Lichtquelle und Spektrographen ein Nicolsches Prisma und schickt auf die Art polarisiertes Licht hinein, so zeigt sich, daß das gesamte Spektrum von einer großen Zahl von Interferenzbanden gleichen Abstandes durchzogen wird, wobei der Abstand zwischen zwei benachbarten Banden von derselben Größenordnung ist, wie der oben beschriebene der Raman-Banden. Das mittlere Spektrum der Fig. 2

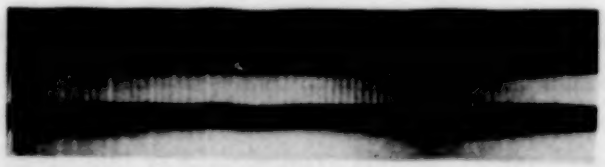


Fig. 2.

gibt einen Teil des so erhaltenen Interferenzbandensystems wieder. Man sieht auf ihm deutlich die große Zahl einzelner Banden. Dies war ein überraschendes Ergebnis, das deutlich dafür sprach, daß die für die Wasserbande beobachtete Struktur nicht reell ist. Das oberste Spektrum der Fig. 2 stammt von einem Kupferbogen zur Bestimmung der Wellenlängen. Um dies Ergebnis zu stützen, wurde auch ein Raman-Spektrum des Wassers mit dem E_2-Spektrographen aufgenommen, dessen Auflösungsvermögen jedoch viel geringer ist. Die entstehenden Banden zeigten keinerlei Struktur. Das Fehlen jeglicher Struktur kann nun entweder an mangelnder Auflösung der Banden durch den Spektrographen oder daran liegen, daß die Bande gar keine Struktur hat.

Mit dem E_1-Quarzspektrographen erhält man mit polarisiertem Licht eine Reihe von Interferenzbanden. Ist also die Raman-Bande des Wassers polarisiert, so kann man die Struktur dadurch erklären, daß es sich nur um eine Interferenzerscheinung an den Quarzteilen des Spektrographen handelt. Um dies zu untersuchen, wurden die beiden Komponenten des gestreuten Lichtes mit vertikaler bzw. horizontaler Schwingungsrichtung mit dem E_2-Quarzspektrographen aufgenommen. Zur Untersuchung der Polarisation aller Banden im Sichtbaren und Ultraviolett wurde ein Doppelbildprisma aus Quarz benutzt.

Die Anordnung war die folgende: Das Licht eines Quecksilberbogens fiel direkt auf das in einem Quarzrohr enthaltene Wasser. Zur Abblendung allen äußeren Lichtes wurde eine kreisförmige Blende benutzt. Das gestreute Licht wurde vermittelst einer Linse auf den Spalt des Spektrographen gesammelt. Zwischen Linse und Spalt befand sich ein Doppelbildprisma, dessen Schwingungsrichtungen horizontal und vertikal standen. Der Abstand des Prismas von dem Spalt war so bemessen, daß die beiden Kreisbilder der Blende, die sich auf dem Spalt senkrecht übereinander befanden, gerade voneinander getrennt waren. Man sah so im Spektrographen zwei dicht übereinander liegende Spektren. Die Schwingungsrichtung des einen war horizontal, die des anderen vertikal, wie eine Analyse mit einem Nicolschen

Fig. 3.

Prisma ergab. Aber keines der beiden Spektren war vollständig polarisiert, obgleich das Doppelbildprisma die beiden Komponenten vollständig trennte. Dies wurde als Hinweis darauf aufgefaßt, daß auch dieses Instrument irgendwelche Polarisationseffekte hat. Fig. 3 gibt die beiden so aufgenommenen Spektren wieder.

Hier zeigte sich nun das merkwürdige Ergebnis, daß während für die eine Wasserbande die Vertikalkomponente intensiver ist, für die nächste die Horizontalkomponente stärker hervortritt, was einer Umkehrung der Polarisation entspricht. Das ist sicherlich auf den Rotationseffekt durch die Quarzteile des Instrumentes zurückzuführen. Der Spektrograph enthält ein Cornusches Prisma, das aus zwei einander vollständig gleichen Quarzprismen zusammengesetzt ist, von denen das eine linksdrehend und das andere rechtsdrehend ist, so daß jede Drehung, die im einen Teil entsteht, im anderen kompensiert wird: das durch beide hindurchgehende Licht tritt also völlig unverändert aus. Die Linsen sind aber vielleicht nicht derartig kompensiert. Sie liefern daher eine resultierende Drehung. Das spielt keine Rolle, wenn unpolarisiertes Licht auf den Spalt des Spektrographen fällt. Ist aber das auffallende Licht polarisiert, so wird von den beiden zirkular polarisierten Komponenten, in die man dieses Licht zerlegen kann, die eine verzögert, so daß die Polarisationsebene gedreht wird. Wegen der großen Dicke der Spektrographenlinsen beträgt diese Drehung viel mehr als 90°.

Wäre diese Drehung für alle Wellenlängen des Spektrums die gleiche, so wäre für alle Linien die Polarisationsebene um denselben Winkel gedreht und die Umkehr der Polarisation, von der wir oben berichteten, wäre unmöglich. Aber wegen der Dispersion dieses Drehungseffektes kann die Drehung, wenn sie für eine Wellenlänge ein ungerades Vielfaches von $\pi/2$ beträgt, für eine andere ein gerades Vielfaches betragen und so die Umkehrung verursachen. Dies scheint die Erklärung für den in Fig. 3 gezeigten anomalen Effekt zu sein.

Man muß also entweder bei der Benutzung von Quarzinstrumenten derartige Effekte in Kauf nehmen oder bei der Untersuchung von Polarisationserscheinungen vollständig auf sie verzichten.

Der Einfluß tiefen Druckes auf die Lebensdauer von flüssigen Tropfen an der Oberfläche derselben Flüssigkeit.

Von **L. D. Mahajan** in Patiala (Indien).

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 14. Mai 1934.)

In vorangehenden Arbeiten habe ich die folgenden Untersuchungen an flüssigen Tropfen auf der Oberfläche derselben Flüssigkeit angestellt: über ihr allgemeines Verhalten[1]), über den Einfluß des umgebenden Mediums[2]), über die Eignung von Wasser zu ihrer Bildung[3]), über die Methoden ihre Größe[4]) und ihre Lebensdauer[5]) zu steigern, über den Einfluß störender Faktoren und der Temperatur[6]) und über ihre Bildung auf hohen Bergen[7]). Diese Arbeiten fortsetzend habe ich nunmehr den Einfluß verminderten Druckes auf ihre Lebensdauer untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung bestätigen die in den oben genannten Arbeiten gezogenen Schlüsse.

Versuchsanordnung. Eine 1 Liter fassende Flasche V wurde mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch die eine Bohrung wurde ein zu einer feinen Spitze ausgezogenes Glasrohr gesteckt, das am anderen Ende mit der Bürette b in Verbindung stand, während durch die andere Bohrung ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr reichte. Dies führte zu einem Quecksilbermanometer m, einem Dreiwegehahn aus Glas, einer weiteren 1 Liter fassenden Flasche V' und einer Vakuumpumpe p, wie in Fig. 1 angegeben.

Zunächst wurde das Quecksilbermanometer bei Atmosphärendruck gehalten. Die Höhe der beiden Quecksilbersäulen des Manometers wurde mit dem Ablesefernrohr abgelesen. Die 15%ige Boyssche Seifenlösung[8]) wurde frisch bereitet, etwas von ihr zur Bildung einer Flüssigkeitsoberfläche in das Gefäß V und ein wenig in die Bürette b getan. Mit dem Büretten-hahn s wurde die Ausfließgeschwindigkeit der Flüssigkeit so geregelt, daß nach zwei bis drei Minuten ein Tropfen fiel. Jedesmal, nachdem ein Tropfen durch das Ausflußrohr gefallen war, wurde der Hahn sofort geschlossen, weil sonst wegen des Unterdruckes in V die Flüssigkeit kontinuierlich ausfließen

---

[1]) J. B. Seth, C. Anand u. L. D. Mahajan, Phil. Mag. **7**, 247–253, 1929. — [2]) L. D. Mahajan, ebenda **10**, 383–386, 1930. — [3]) L. D. Mahajan, Nature **126**, 761, 1930; **127**, 70, 1931. — [4]) L. D. Mahajan, Current Science **1**, 100, 1932, Nr. 4; ZS. f. Phys. **81**, 605–610, 1933. — [5]) L. D. Mahajan, Current Science **1**, 128, 1932, Nr. 5. — [6]) L. D. Mahajan, ZS. f. Phys. **79**, 389, 1932. — [7]) L. D. Mahajan, Proc. Ind. Science Congress, Bombay 1934; Kolloid-ZS. **66**, 22–23, 1934. — [8]) Boyssche Seifenlösung enthält 2,5% Natriumoleat und 25% Glycerin in destilliertem Wasser.

würde. Die Ausflußspitze wurde so hoch über der Flüssigkeitsoberfläche angebracht[1]), daß im Gefäß V sekundäre Tropfen gebildet wurden. Alle Verbindungsstellen des Apparates waren luftdicht.

Dann wurde das Küken T des Dreiwegehahnes geöffnet und T' geschlossen. Die Vakuumpumpe p wurde in Betrieb gesetzt und in V' ein Unterdruck erzeugt. Darauf wurde T geschlossen und T' geöffnet. Dadurch

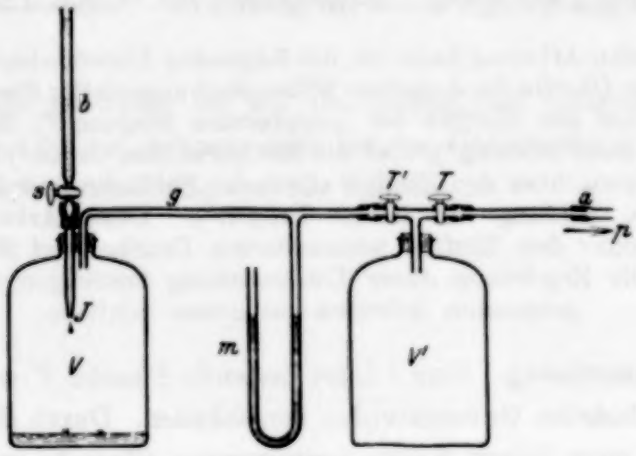


Fig. 1.

entstand in V und dem Manometer m ein Unterdruck. T' wurde langsam geöffnet, um plötzliches Steigen oder Überschlagen des Quecksilbers in das Rohr g zu vermeiden. Dann wurde wieder der Stand der beiden Quecksilbersäulen mit dem Ablesefernrohr abgelesen und der Luftdruck im Gefäß V berechnet. Darauf wurde der Tropfen von der Bürette fallen gelassen und die sekundären Tropfen gebildet. Es wurden mehrere Beobachtungen angestellt und die mittlere Lebensdauer des Tropfens unter dem betreffenden Druck berechnet. Derselbe Versuch wurde mehrmals wiederholt und die mittlere Lebensdauer des Tropfens bei verschiedenen anderen Drucken berechnet.

Beobachtungen. Mehrere Beobachtungen über die mittlere Lebensdauer der sekundären Tropfen wurden bei verschiedenen Drucken angestellt; sie sind in folgender Tabelle 1 zusammengefaßt.

Diskussion der Ergebnisse. Die Tabelle 1 zeigt deutlich, daß die Lebensdauer der Tropfen vom Luftdruck (oder dem Druck des umgebenden Mediums) im Gefäße abhängig ist. Je niedriger der Luftdruck, um so kürzer die Lebensdauer der im Gefäß gebildeten Tropfen. Die Beobachtungen zeigen auch, daß die Lebensdauer im Anfang sehr stark abnimmt, später aber sehr

[1]) J. B. Seth, C. Anand und L. D. Mahajan, Phil. Mag. 7, 247 bis 253, 1929.

Tabelle 1.

Temperatur: 30° C; Beobachtung an sekundären Tropfen; verwendete Flüssigkeit: 15 %ige Boyssche Seifenlösung; Art der Bildung: Bürettenmethode.

Nummer der Beobachtung	Luftdruck im Gefäß in cm Hg	Mittlere Lebensdauer der sekundären Tropfen in sec	Nummer der Beobachtung	Luftdruck im Gefäß in cm Hg	Mittlere Lebensdauer der sekundären Tropfen in sec
1	74,2	5—6	15	40,0	2—3
2	73,0	5—6	16	36,5	2—3
3	72,1	5—6	17	32,1	2—3
4	70,2	5—6	18	30,4	2—3
5	68,0	5—6	19	28,0	1—2
6	67,0	4—5	20	25,2	1—2
7	65,0	4—5	21	20,0	1—2
8	62,0	4—5	22	15,0	1—2
9	60,0	4—5	23	12,0	1—2
10	58,0	3—4	24	10,0	1—2
11	55,0	3—4	25	8,0	0—1
12	52,0	3—4	26	5,2	0
13	48,0	3—4			fast Null
14	44,0	2—3	27	4,0	0

Die angegebenen Drucke wurden nur bis zur ersten Dezimalen gemessen.

langsam. Obgleich bei sehr niedrigem Druck der Einfluß auf die Lebensdauer sehr gering wird, wird aber hier die Bildung der Tropfen außerordentlich schwierig. Sie wird unmöglich, wenn der Druck auf 5 cm Quecksilber oder tiefer fällt.

Tabelle 1 zeigt ferner, daß die Lebensdauer der Tropfen in dem Gebiete fast konstant bleibt, für das das Boylesche Gesetz näherungsweise gilt. Das ist der Grund dafür, daß kleine Änderungen des atmosphärischen Druckes keine Änderung in der Lebensdauer der Tropfen hervorrufen.

Diese Ergebnisse bestätigen die Theorie, daß die flüssigen Tropfen an der Oberfläche derselben Flüssigkeit durch eine dünne Luftschicht (oder Schicht des umgebenden Mediums) getragen werden. Wird der Druck der umgebenden Luft vermindert, so wird der Widerstand der dünnen Luftschicht nach oben ebenfalls geringer: Der Luftwiderstand nimmt mit abnehmendem Atmosphärendruck ab. Wird die Widerstandskraft der Schicht viel kleiner als die nach unten gerichtete durch das Gewicht des Tropfens bedingte Schwerkraft, so vermischt sich der Tropfen sofort mit der Mutterflüssigkeit, und auf die Art wird die Bildung solcher Tropfen unmöglich, wenn in dem Gefäß der Druck sehr stark vermindert wird.

Man kann es auch folgendermaßen erklären: Die innere Reibung des Gases oder der Luft ist druckunabhängig in dem Druckgebiet, in dem das Boylesche Gesetz gilt, unterhalb dieses Gebietes nimmt mit abnehmendem

Druck auch die innere Reibung ab. Aber mit abnehmender innerer Reibung des umgebenden Mediums wird auch die Lebensdauer des schwimmenden Tropfens geringer, wie ich in einer meiner früheren Arbeiten[1]) auseinandergesetzt habe. Daher muß mit abnehmendem Druck die Lebensdauer der schwimmenden Tropfen so lange abnehmen, bis der Druck des umgebenden Mediums fast ganz verschwindet und die Bildung dieser Tropfen aufhört.

Diese Untersuchung zeigt ferner, daß wir beim Steigern des Druckes der umgebenden Luft eine Verlängerung der Lebensdauer des Tropfens zu erwarten haben. Das geht deutlich daraus hervor, daß, wenn wir den flüssigen Tropfen mit einem Gase oder Luft unter Druck oder mit flüssiger Luft oder einer leichteren Flüssigkeit umgeben, die Lebensdauer des Tropfens beträchtlich steigt.

Schlußfolgerung. Die obigen Ergebnisse bestätigen die Theorie[2]) einer dünnen Luftschicht (oder Schicht des umgebenden Mediums), die die flüssigen Tropfen an der Oberfläche derselben Flüssigkeit tragen soll, und außerdem viele andere Ergebnisse, die ich in früheren Untersuchungen über denselben Gegenstand gefunden habe.

Patiala, Indien, Mohindra College, 1. März 1934.

---

[1]) L. D. Mahajan, Phil. **Mag. 10**, 383—386, 1930. — [2]) L. D. Mahajan, ZS. f. Phys. **84**, 676, 1933; Kolloid-ZS. **65**, 20—23, 1933.

Die Verallgemeinerung der Formel der schwarzen Strahlung.

Von **E. Császár** in Budapest.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. Juli 1934.)

Der Verfasser gibt eine neue Deutung der von ihm schon früher gefundenen verallgemeinerten Strahlungsformel. Bei dieser Deutung stützt er sich auf das Strumsche Verfahren und zugleich gibt er auch einen einfachen Weg zu Strums Formel an. Endlich vergleicht er die gefundene Formel mit der Erfahrung.

1. In einem von gleich temperierten Wänden begrenzten Hohlraum gibt es immer eine Gleichgewichtsstrahlung: die schwarze Strahlung. Nehmen wir an, daß eine große Menge von Atomen im Innern des Hohlraumes mit dieser Strahlung im Gleichgewicht ist und nach der Boltzmann-Planckschen Statistik verteilt wird. Zum Gleichgewichtszustand ist es hinreichend, daß die Zahl der durch Emission aus dem Energiegebiet ε_m in das Gebiet ε_n tretenden Atome gleich ist der Zahl der durch Absorption aus dem Gebiet ε_n in das Gebiet ε_m gelangenden, $(\varepsilon_m > \varepsilon_n)$. Dann können wir nach Einstein schreiben

$$a\,e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}} + b\,\varrho_0\,e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}} = c\,\varrho_0\,e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}, \tag{1}$$

wo a, b und c Konstanten sind und ϱ_0 die Dichte der Strahlung von der Frequenz ν bedeutet. Das erste Glied der linken Seite tritt auf wegen der *„spontanen"* Emission, das zweite infolge der *„induzierten"* Emission. Im Falle der Absorption gibt es nur eine Möglichkeit.

Nach Ausführung der Rechnungen erhält man

$$\varrho_0 = \frac{\dfrac{a}{b}}{\dfrac{c}{b}\,e^{\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_n}{kT}} - 1}. \tag{2}$$

Nehmen wir wegen des Wienschen Verschiebungsgesetzes an, daß $\varepsilon_m - \varepsilon_n = h\nu$ ist; ferner wegen des Rayleighschen Gesetzes, daß

$$\frac{c}{b} = 1 \quad \text{und} \quad \frac{a}{b} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3}$$

sind. Dann erhalten wir die Strahlungsformel von Planck:

$$\varrho_0 = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \tag{2a}$$

Diese Formel hat Strum[1]) auf Grund der Hypothese verallgemeinert, daß auch die zweite Potenz von ϱ_0 in der Gleichung (1) vorkommt.

2. Noch allgemeiner können wir annehmen, daß sowohl die Zahl der induziert emittierenden, wie der absorbierenden Atome proportional irgendeiner Funktion von ϱ ist (schreiben wir noch ϱ statt ϱ_0), dann ist in Formeln

$$b\varrho_0 \to F_e(\varrho) \qquad \text{und} \qquad c\varrho_0 \to F_a(\varrho).$$

Weil die induzierte Emission gleich Null wird, wenn $\varrho = 0$ ist, läßt sich jede Funktion so schreiben:

$$F_e(\varrho) = \varrho f_e(\varrho) \qquad \text{und} \qquad F_a(\varrho) = \varrho f_a(\varrho). \tag{3}$$

Der Koeffizient der spontanen Emission bleibt auch jetzt eine Konstante (a).

Die neue Gleichung des Gleichgewichtes ist nun

$$a e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}} + f_e \varrho e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}} = f_a \varrho e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}. \tag{4}$$

Nach Ausführung der Rechnungen wird

$$\varrho = \frac{\frac{a}{f_e}}{\frac{f_a}{f_e} e^{\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_n}{kT}} - 1}. \tag{5}$$

Für die Funktionen f_e und f_a müssen wir eine Hypothese aufstellen, welche durch die folgenden Bedingungen beschränkt wird:

a/f_e darf, abgesehen von einem Faktor ν^3, nur von dem Quotienten ν/T abhängen.

Im Grenzfall $\nu/T = 0$ muß die Formel (5) in die Rayleighsche übergehen. Also nehmen wir an, daß

$$\frac{f_a}{f_e} = 1 \quad \text{und} \quad \lim_{\frac{\nu}{T}=0} \frac{a}{f_e} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3}$$

sind.

---

[1]) L. Strum, ZS. f. Phys. **51**, 287, 1928.

Im anderen Grenzfall ($\nu/T = \infty$) muß die Gleichung (5) in die Wiensche Formel übergehen. Also muß wieder

$$\lim_{\frac{\nu}{T}=\infty} \frac{a}{f_e} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3}$$

sein.

Zwischen diesen Werten von ν/T ist der Ausdruck a/f_e eine Funktion dieser Veränderlichen.

Zu einer annehmbaren Hypothese gelangen wir durch folgende Erwägung. Wir dürfen annehmen, daß a/f_e in eine Potenzreihe nach ϱ entwickelbar ist:

$$\frac{a}{f_e} = a_0 + a_1 \varrho + a_2 \varrho^2 + \cdots \tag{5a}$$

Die Koeefizienten $a_1, a_2, \ldots$ sind kleine positive Zahlen, weil die etwaige Abweichung von der Formel (2a) geringfügig ist. Wenn wir also die Gleichung (5a) in solcher Form schreiben:

$$\frac{a}{f_e} = a_0 \frac{\varrho + \frac{a_1}{a_0}\varrho^2 + \frac{a_2}{a_0}\varrho^3 + \cdots}{\varrho}, \tag{5b}$$

so ist der Zähler eine *obere Näherungsfunktion* ($\overline{\varrho}$) von ϱ, welche von dieser kaum abweicht. Wir können schreiben

$$\frac{a}{f_e} = a_0 \frac{\overline{\varrho}}{\varrho}. \tag{6}$$

Weil es sich nur um eine Korrektion handelt, dürfen wir ϱ_0 statt ϱ setzen. Also ist die Hypothese:

$$\frac{a}{f_e} = a_0 \frac{\overline{\varrho_0}}{\varrho_0}. \tag{7}$$

Auch eine obere Näherungsfunktion für ϱ_0 können wir leicht finden. Nämlich ϱ_0 ist in eine Reihe entwickelbar:

$$\varrho_0 = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}\left[h\nu\left(e^{-\frac{h\nu}{kT}} + \cdots + e^{-n\frac{h\nu}{kT}}\right) + h\nu\left(e^{-(n+1)\frac{h\nu}{kT}} + \cdots\right)\right].$$

Das zweite Glied der Summe in eckiger Klammer vergrößern wir, wenn wir nach der Bezeichnung $h\nu = \mathrm{d}E$ und $(n+1)h\nu = E$ integrieren:

$$\int_{nh\nu}^{\infty} e^{-\frac{E}{kT}} \mathrm{d}E = kT e^{-n\frac{h\nu}{kT}}.$$

Dies Verfahren hat auch eine geometrische Bedeutung: wir wählen eine kontinuierliche Linie statt der Treppenkurve (Fig. 1).

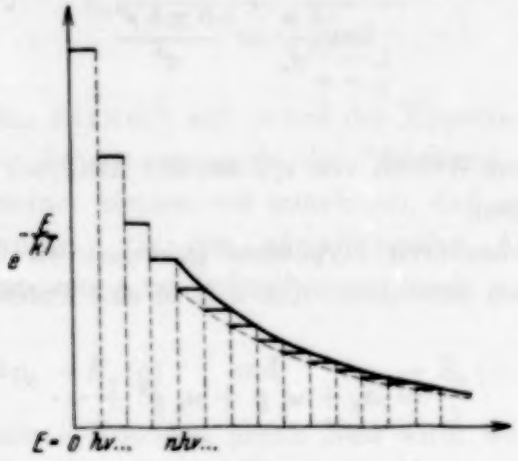


Fig. 1.

Mit der neuen Bezeichnung $\frac{h\nu}{kT} = x$ erhalten wir:

$$\overline{\varrho}_0 = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3}\left(\frac{1 - e^{-nx}}{e^x - 1} + \frac{1}{x}e^{-nx}\right). \tag{8}$$

Es ist eine willkürliche, aber mögliche Verallgemeinerung, daß n keine ganze Zahl zu sein braucht.

Also wird

$$\frac{\overline{\varrho}_0}{\varrho_0} = 1 + \frac{1}{x}e^{-nx}(e^x - 1 - x). \tag{9}$$

Wir können uns leicht überzeugen, daß die Funktion $a_0\frac{\overline{\varrho}_0}{\varrho_0}$ die vorgeschriebenen Bedingungen erfüllt.

Vor allem ist es klar, daß ν/T die unabhängige Variable ist, abgesehen vom Faktor a_0.

Wenn $x = 0$ ist, so ist

$$\lim_{x=0}\frac{\overline{\varrho}_0}{\varrho_0} = 1 \tag{10}$$

und

$$\lim_{x=0}\frac{a}{f_e} = a_0 = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3}. \tag{11}$$

Wenn $x = \infty$ ist, dann ist wieder

$$\lim_{x=\infty}\frac{\overline{\varrho}_0}{\varrho_0} = 1, \tag{12}$$

also die Gleichung (11) bleibt auch in diesem Falle gültig.

Es steht der Annahme $a = a_0$ kein Hindernis im Wege. Dann ist unsere *Grundhypothese*[1])

$$f_e = \frac{\varrho_0}{\varrho_0}. \tag{13}$$

Den Wert von n bestimmt man nach der Erfahrung. Es ist wichtig, daß die Funktion f_e immer *ein echter Bruch* ist.

Aus (5), (7), (9) und (11) erhält man — statt x seinen Wert geschrieben — die folgende Formel[2]):

$$\varrho = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \left(1 + \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 - \frac{h\nu}{kT}}{\frac{h\nu}{kT} e^{n\frac{h\nu}{kT}}} \right). \tag{14}$$

Das ist die verallgemeinerte Strahlungsformel, welche ich durch die Annahme der kritischen Energiegrenze schon im Jahre 1923 abgeleitet habe[3]). (Aber nach dieser Ableitung mußte die Zahl n eine positive ganze Zahl sein, jetzt fällt diese Beschränkung fort.)

3. Im ersten Augenblick scheint es natürlicher zu sein, die Funktion f_e selbst in eine Reihe zu entwickeln:

$$f_e = b_0 + b_1 \varrho + b_2 \varrho^2 + \cdots$$

und

$$\frac{a}{f_e} = \frac{a}{b_0} \frac{\varrho}{\varrho + \frac{b_1}{b_0} \varrho^2 + \cdots}$$

$$= \frac{a}{b_0} \frac{\varrho}{\underline{\varrho}} \sim \frac{a}{b_0} \frac{\varrho_0}{\underline{\varrho_0}}.$$

Hier ist der Nenner eine *untere Näherungsfunktion* von ϱ_0. (Punktierte kontinuierliche Linie unter der Treppenkurve, Fig. 1.)

Auch diese Hypothese erfüllt die obigen Bedingungen, aber für ϱ bekommen wir einen komplizierteren Ausdruck.

4. Auch die Formel von Strum bekommen wir in diesem Gedankenkreis. Nehmen wir wieder an, daß

$$\frac{a}{f_e} = a_0 + a_1 \varrho + \cdots$$

ist.

---

[1]) Diese Hypothese ist sicher nicht einfach, aber führt zum Ziele. — [2]) Das ist eigentlich die Formel (8), aber auf Grund des thermodynamischen Gleichgewichtes (4) erhalten. — [3]) E. Császár, ZS. f. Phys. **14**, 342, 1923; **32**, 872, 1925.

Schließen wir die Reihe mit dem zweiten Glied ab und ersetzen ϱ mit seinem Näherungswert ϱ_0. Dann erhalten wir die Formel[1])

$$\varrho = \frac{a_0}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{a_1 \frac{8\pi h \nu^3}{c^3}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2}. \tag{15}$$

Im Grenzfall $\frac{\nu}{T} = 0$ muß die rechte Seite in die Rayleighsche Formel übergehen, also es ist

$$a_0 = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3}$$

und das zweite Glied der rechten Seite muß in diesem Falle verschwinden. Aber die Reihenentwicklung des Nenners dieses Gliedes fängt so an:

$$\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 + \cdots$$

Wenn wir annehmen, daß im Zähler

$$a_1 = C_1 \frac{\nu^3}{T^3} \tag{16}$$

ist, wo C_1 eine Konstante ist, dann verschwindet das zweite Glied im obigen Grenzfall.

Im anderen Grenzfall $\frac{\nu}{T} = \infty$ geht die Formel in die Wiensche über, weil das exponentielle Glied im Korrektionsanteil in zweiter Potenz vorkommt.

Die Strumsche Formel lautet also:

$$\varrho = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \left(1 + \frac{C_1 \frac{\nu^3}{T^3}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}\right). \tag{17}$$

5. Nach Integration der Formel (14) können wir die Stefan-Boltzmannsche Konstante berechnen:

$$\sigma_n = \sigma_0 (1 + \varkappa), \tag{18}$$

[1]) Wenn man ϱ durch $\overline{\varrho_0}$ ersetzt, bekommt man eine kompliziertere Formel.

wo σ_0 einen dem Planckschen ϱ_0 entsprechenden Wert dieser Konstanten bedeutet und

$$\varkappa = \frac{90}{\pi^4}\left(\frac{1}{3\,n^3} - \frac{1}{(n+1)^4} - \frac{1}{(n+2)^4} - \cdots\right), \tag{19}$$

also eine Funktion von n ist[1]).

Ob die ganze Verallgemeinerung eine physikalische Bedeutung hat, das hängt in erster Reihe von den Werten der Konstanten h und k ab. Wenn

$$h = 6{,}549 \cdot 10^{-27}\ \text{erg sec} \qquad \text{und} \qquad k = 1{,}3716 \cdot 10^{-16}\ \text{erg/grad}$$

sind, dann erhält man durch Rechnung, daß

$$\sigma_0 = 5{,}715 \cdot 10^{-5}\ \text{erg/cm}^2\,\text{sec grad}^4$$

ist. Aber nach der Erfahrung ist

$$\sigma_n = 5{,}774 \cdot 10^{-5}\ \text{erg/cm}^2\,\text{sec grad}^4 \quad [\pm 0{,}02,\ \text{Müller}^2)].$$

Mit der Erfahrung sind wir im Einklang, wenn $n = 2{,}5$ ist.

Wenn aber der Wert von k größer ist, was nach den neueren Röntgenmessungen (Bäcklin, Siegbahn) sehr wahrscheinlich ist, dann kann n noch größer sein. Wenn (Planck: Einführung in die Theorie der Wärme)

$$h = 6{,}55 \cdot 10^{-27} \qquad \text{und} \qquad k = 1{,}373 \cdot 10^{-16}$$

sind, dann ist

$$\sigma_0 = 5{,}75 \cdot 10^{-5}.$$

In diesem Falle ist die Konstante n beinahe gleich 4.

Es ist auch nicht ausgeschlossen, daß $n = \infty$ ist. Das käme vor, wenn k groß genug wäre. Aber dann fiele die Konstante

$$c_2 = \frac{c\,h}{k}$$

im Nenner der Planckschen Formel *zu klein* aus.

Budapest, 8. Juli 1934.

---

[1]) E. Császár, ZS. f. Phys. **14**, 349, 1923 (hier steht $n+1$ statt des obigen n). — [2]) C. Müller, ZS. f. Phys. **82**, 1, 1933.

Zur Kritik der Theorie der Supraleitung von R. Schachenmeier[1]).

Von **H. Bethe** in Manchester.

(Eingegangen am 28. Juni 1934.)

Im Artikel „Elektronentheorie der Metalle" im Handbuch der Physik[2]) habe ich R. Schachenmeiers „Wellenmechanische Vorstudien zu einer Theorie der Supraleitung"[1]) bereits einer kurzen Kritik unterzogen (H. S. 558). Inzwischen hat Schachenmeier darauf in einem Zusatz zu einer neuen Arbeit[3]) erwidert, so daß eine ausführlichere Formulierung meiner Kritik notwendig erscheint.

1.[4]) Bezüglich des ersten Punktes liegt ein Irrtum meinerseits vor. Herr Schachenmeier berücksichtigt das auf die Elektronen wirkende Potential in der Tat entweder vollständig (bei der Berechnung der „gebundenen" Eigenfunktionen, vgl. Punkt 2b) oder gar nicht (freie Eigenfunktionen), nicht, wie ich im H. behauptete, teilweise.

2. Schachenmeier macht *zwei* Unterscheidungen:

2a). Er unterscheidet Valenz- und Leitungselektronen (I, § 2, 3); erstere sollen fest an einzelne Atome gebunden sein, letztere sich frei durch das Gitter bewegen. Diese Unterscheidung ist unzulässig, in Wirklichkeit sind *alle* Elektronen frei beweglich (genaueres siehe H. Ziffer 13d). Daran wird nichts geändert durch die Tatsache, daß man die Eigenfunktion eines Metallelektrons aus atomaren Eigenfunktionen zusammenbauen kann[5]) (H. Ziffer 12): Auch in diesem Fall erstreckt sich die Eigenfunktion über den ganzen Kristall und entspricht niemals Bindung an ein einzelnes Atom.

Schachenmeier beruft sich nun in seiner Erwiderung darauf, daß er die „Valenz"-Eigenfunktionen nur als nullte Näherung verwende und dann die Störungstheorie durchführe. In Wirklichkeit wird aber die Störungsrechnung nur ganz formal hingeschrieben, an keiner Stelle der Schachenmeierschen Arbeit wird gezeigt, daß die Störung klein ist und daher die ungestörte Eigenfunktion eine vernünftige Näherung darstellt. Ja, es wird sogar niemals von dem Resultat der Störungsrechnung irgendwie Gebrauch gemacht, sondern

---

[1]) R. Schachenmeier, ZS. f. Phys. **74**, 503, 1932 (als I zitiert). — [2]) Geiger-Scheel, Handb. d. Physik, 2. Aufl., Bd. XXIV/2, S. 333ff. (als H. zitiert) — [3]) R. Schachenmeier, ZS. f. Phys. **89**, 183, 1934 (als II zitiert). — [4]) Numerierung der Punkte wie in der Erwiderung von Schachenmeier. — [5]) Dies meint Schachenmeier offenbar, wenn er in seiner Erwiderung schreibt, seine Eigenfunktionen seien „in der Literatur längst eingeführt".

einfach ohne Beweis behauptet, die Störung sei klein [z. B. I, S. 518, nach Gleichung (84)] und dann de facto mit der Eigenfunktion nullter Näherung weitergerechnet [1]). Die Störungsrechnung von Schachenmeier trägt daher keineswegs „automatisch der Tatsache der Elektronenbeweglichkeit Rechnung".

Selbst wenn aber die Annahme der Bindung an einzelne Atome an sich zulässig wäre, so wäre es immer noch nicht gestattet, „Valenz"- und „Leitungs"-Elektronen *nebeneinander* einzuführen. Erstens sind nämlich die richtigen Eigenfunktionen der Leitungselektronen bekanntlich Linearkombinationen der atomaren Eigenfunktionen; dieselben Eigenfunktionen werden also bei Schachenmeier sozusagen zweimal verwendet. Dieser Widerspruch gegen das Pauli-Prinzip ist gerade bei zwei Valenzelektronen (das ist der bei Schachenmeier vorausgesetzte Fall) besonders ernsthaft: Bei richtiger Rechnung füllen zwei Elektronen pro Atom gerade ein Energieband (H. Ziffer 13d), die Substanz wird also ein Isolator, wenn sich nicht gerade zwei Bänder überdecken; bei Schachenmeier wird dagegen das Energieband der Leitungselektronen scheinbar halbvoll (guter Leiter). Zweitens führt die Unsymmetrie in Schachenmeiers Ansatz unter anderem dazu, daß die der Gitterschwingung entsprechende Störungsenergie unsymmetrisch in den verschiedenen Elektronen ist [siehe I. Gleichung (115)], infolgedessen bleibt das Pauli-Prinzip nicht für alle Zeiten erhalten, wenn man es zur Zeit $t = 0$ formal erfüllt hat [2]).

In seiner neuen Arbeit stellt Schachenmeier überdies die Forderung, daß die Energie der Valenzelektronen im Metall E' größer sei als die Summe zweier positiver Größen c_α und $V_{tt'}$ [vgl. II, Formel (2. 41)]. Das heißt, das Valenzelektron soll stark positive Energie haben: Dann kann es aber sogar schon nach der klassischen Mechanik nicht an ein einzelnes Atom gebunden sein! Ja, es ist dann nicht einmal an das Metall als Ganzes gebunden; alle Valenzelektronen würden also bei Erfüllung der Schachenmeierschen Bedingung sofort aus dem Metall austreten [3]). Für die Grundidee der Schachenmeierschen Theorie ist allerdings die Unterscheidung von Valenz- und Leitungselektronen nicht wesentlich, sie macht nur die Rechnung komplizierter.

2b [4]). Wesentlich ernsthafter ist Schachenmeiers zweite Unterscheidung: Er führt sowohl für das Valenz- wie für das Leitungselektron je zwei Eigenfunktionen ein, eine „gebundene" und eine „freie": Die gebundene Eigenfunktion des Leitungselektrons ψ' genügt der Schrödinger-Gleichung

$$\frac{\hbar^2}{2m}\psi' + (F' - U)\psi' = 0 \qquad (1)$$

[I, Gleichung (27)], wo U das Potential im Metall ist. ψ' ist also die richtige Eigenfunktion. Schachenmeiers „freie" Eigenfunktion ψ ist dagegen einfach eine ebene Welle mit dem gleichen Ausbreitungsvektor wie ψ'. ψ und der zugehörige Eigenwert F haben selbstverständlich mit dem Problem der Metallelektronen nicht das mindeste zu tun.

---

[1]) Diese Bemerkung bezieht sich auch auf die anderen Fehler im Ansatz von Schachenmeier, insbesondere auf Punkt 2b. — [2]) Nach brieflicher Mitteilung von Herrn Schachenmeier. — [3]) Der Nullpunkt der Energie ist zwar bei Schachenmeier nicht explizit definiert, aber offenbar in üblicher Weise gleich der Energie eines ruhenden völlig freien Elektrons im Vakuum gesetzt. — [4]) Dieser Punkt ist in der Erwiderung von Schachenmeier nicht besprochen.

Ebenso wird für die Valenzelektronen neben φ', der Eigenfunktion im Potentialfeld des Metallatoms (Eigenwert E') noch die Funktion φ (Eigenwert E) eines freien Elektrons eingeführt, welche in I dadurch genauer definiert ist, daß sie kugelsymmetrisch um den Atomkern sein soll und sich asymptotisch für große Abstände vom Kern verhalten soll wie φ'. Abgesehen davon, daß es eine solche Funktion nicht gibt [1]), hat φ natürlich wiederum absolut nichts mit der Eigenfunktion eines Valenzelektrons zu tun [2]).

Es wäre nun allenfalls zu rechtfertigen, wenn φ bzw. ψ als Annäherungen für die richtigen Funktionen φ' und ψ' benutzt würden. Diese Annäherungen sind zwar bekanntlich sehr schlecht, aber falls z. B. nur durch ihre Benutzung numerische Resultate zu erzielen wären, so wären sie allenfalls gestattet.

Schachenmeier aber betrachtet ψ und ψ' sozusagen als *verschiedene mögliche Zustände* eines Leitungselektrons. Seine ganze Theorie basiert darauf, daß eine Entartung vorkommen kann derart, daß

$$E' + F_s = E + F_c' \tag{2}$$

[I, Gleichung (67)], wo s und c zwei verschiedene Zustände des Leitungselektrons sind [Eigenfunktionen im wesentlichen $\sin \frac{2\pi x}{a}$ und $\cos \frac{2\pi x}{a}$, genauer definiert I, Gleichung (48)]. Infolge dieser Entartung sollen dann Übergänge stattfinden, bei denen ein Valenzelektron und ein Leitungselektron beteiligt sind: Die Eigenfunktion dieser beiden Elektronen soll von φ' (1) ψ_s (2) in φ (1) ψ_c' (2) übergehen, d. h. das Valenzelektron (1) geht vom „gebundenen" in den „freien" Zustand über, das Leitungselektron (2) umgekehrt wird „freigegeben" von den Potentialfeldern der Metallatome und ändert dabei gleichzeitig seinen Ausbreitungsvektor in bestimmter Weise. Da die ungestrichenen Zustände mit dem Problem der Metallelektronen absolut nichts zu tun haben, kann natürlich *in Wirklichkeit weder die von Schachenmeier behauptete Entartung* (2) [3]) *vorkommen, noch die behaupteten Übergänge vom gebundenen in den freien Zustand* und umgekehrt.

Schachenmeier bekommt durch die Mitberücksichtigung der „freien" Eigenfunktionen natürlich viel zu viele Zustände für das Gesamtsystem. Er

---

[1]) Wenn $E = E'$, so ist die Lösung der Wellengleichung für das freie Elektron bekanntlich in Phase gegen φ' verschoben (Elektronenstreuung!); für $E \neq E'$ besteht überhaupt keine Beziehung zwischen den Lösungen für freies und gebundenes Elektron. — [2]) In II wird die Definition der Funktion φ noch unbestimmter gelassen, so daß es noch schwerer erscheint, eine Beziehung zwischen φ und dem Problem der Metallelektronen zu finden. Die Energie E bleibt völlig unbestimmt, und von der Azimutalquantenzahl von φ wird nur gesagt, daß sie groß sein, also *nicht* mit derjenigen von φ' ($l = 0$) übereinstimmen soll. Bei so großer Unbestimmtheit sollte Schachenmeiers Entartungsbedingung (2) mit Leichtigkeit erfüllbar sein — nur hat das dann ebensoviel physikalische Bedeutung wie etwa die Feststellung, daß die $K\alpha$-Linie des Hg mit einer Frequenz im kontinuierlichen Spektrum des Na zusammenfällt. Überraschenderweise führt aber Schachenmeier seine Rechnung so, daß seine Bedingung (2) doch stets unerfüllbar bleibt: Sie führt nämlich auf die, am Ende von 2a) diskutierte, Bedingung, daß die Energie des Valenzelektrons positiv ist. — [3]) In Wirklichkeit haben nur die gestrichenen Eigenfunktionen einen Sinn. Es müßte also statt (2) $E' + F_s' = E' + F_c'$ sein, was unmöglich ist, da die Zustände s und c per definitionem verschiedene Energie haben.

reduziert deren Anzahl dadurch, daß er versucht, aus den Funktionen $\varphi'(1)\ \psi_s(2)$ und $\varphi(1)\ \psi_c'(2)$ eine antisymmetrische Linearkombination zu bilden [I, Gleichung (97ff.)]. Da die Funktionen $\varphi'\ \varphi\ \psi_s$ und ψ_c' keinerlei Beziehung zueinander haben, gibt es natürlich keine antisymmetrische Linearkombination, was aber bei der formalen Rechnungsweise von Herrn Schachenmeier nicht zum Vorschein kommt.

3. Wenn die von Schachenmeier behaupteten Einfangungs- und Wiederfreigabeprozesse existieren würden, so sollte man schon rein anschaulich erwarten, daß sie (wie jede Störung) eine *Erhöhung* des Widerstandes hervorrufen[1]), nicht eine Verminderung[2]). Schachenmeier behauptet dagegen, daß trotz seiner Prozesse stationäre Zustände existieren, die einen Strom führen und daß so die Supraleitung zu erklären sei. Demgegenüber ist zu sagen:

a) Selbst *wenn* die stationären Zustände existieren würden, so wäre deshalb der Widerstand doch nicht Null. Es wäre damit nur bewiesen, daß die Schachenmeierschen Prozesse keinen *Zusatz*widerstand bedingen und folglich überhaupt ohne Einfluß auf die metallische Leitfähigkeit sind. Nach wie vor müssen jedoch die Blochschen Stöße vorkommen, bei denen sich der Ausbreitungsvektor des Elektrons ändert und Gitterwellen angeregt werden (H. Ziffer 34ff.).

In II versucht Schachenmeier nachzuweisen, daß es für Elektronen, die starke Braggsche Reflexion erleiden, *keine* Zusammenstöße mit dem Gitter gibt. Die Eigenfunktion bei starker Braggscher Reflexion an einer Netzebene $\mathfrak{g}$ des Kristalls ist bekanntlich im wesentlichen eine Summe zweier ebener Wellen

$$\psi_n = a\,e^{i(\mathfrak{k}\mathfrak{r})} + b\,e^{i(\mathfrak{k}'\mathfrak{r})}, \quad \mathfrak{k}' = \mathfrak{k} - 2\pi\mathfrak{g}. \tag{3}$$

Stößt ein solches Elektron mit einer Gitterwelle (Ausbreitungsvektor $\mathfrak{p}$, Frequenz ν) zusammen, so geht es in den Zustand mit dem Ausbreitungsvektor

$$\mathfrak{l} = \mathfrak{k} + \mathfrak{p} - 2\pi\mathfrak{h} \tag{4}$$

über ($\mathfrak{h}$ = Vektor im reziproken Gitter), vorausgesetzt, daß der Energiesatz

$$E_l = E_n + h\nu \tag{5}$$

erfüllt ist.

Schachenmeier betrachtet dagegen die beiden ebenen Wellen, aus denen die Eigenfunktion ψ_n formal zusammengesetzt ist, quasi als separate Zustände und verlangt dementsprechend, daß beim Zusammenstoß ein Übergang in *zwei* Endzustände mit den Ausbreitungsvektoren

$$\mathfrak{l} = \mathfrak{k} + \mathfrak{p} \quad \text{und} \quad \mathfrak{l}' = \mathfrak{k}' + \mathfrak{p} \tag{6}$$

---

[1]) Nach der Schachenmeierschen Bezeichnung „Einfangung" sollte man sogar erwarten, daß ein Leitungselektron, welches eingefangen wird, dabei seinen ganzen Impuls verliert, daß also die Einfangung der denkbar energischste Prozeß zur Zerstörung eines elektrischen Stromes wäre. Leider stellt Herr Schachenmeier in seiner Erwiderung fest, daß seine Bezeichnung den Inhalt der Prozesse nicht richtig wiedergibt. In der Tat bedeutet in I „Einfangung" lediglich, daß sich das Elektron nunmehr um die Potentialfelder der Metallatome kümmern soll, nachdem es das vorher nicht tat (vgl. Punkt 2b). — [2]) Es ist mir nicht ganz klar, warum Herr Schachenmeier es in seiner Erwiderung als ungenau bezeichnet, daß ich die Supraleitung im H. eine „Erhöhung der Leitfähigkeit" genannt habe.

gleichzeitig erfolgt. Es ist natürlich dann nicht möglich, den Energiesatz für die beiden Zustände l und l' gleichzeitig zu erfüllen, woraus Schachenmeier schließt, daß es überhaupt keine Streuung gibt. In Wirklichkeit findet natürlich entweder ein Übergang nach l *oder* nach l' statt, je nachdem für welchen der beiden Zustände der Energiesatz erfüllt ist.

b) Es ist aber nicht einmal richtig, daß ohne Blochsche Stöße stationäre Zustände mit Strom existieren. Setzt man nämlich in Schachenmeiers Formel für den Strom (I, 141) die Größen c_1 und c_2 aus (I, 130) ein, so erhält man

$$S = i\,(t_{11}\,t_{22} - t_{12}\,t_{21})_{y_1 y_2} \int \sin\left[(\nu_1 - \nu_2)\,t - (q_1 - q_2)\right] \mathrm{d}\,t, \tag{7}$$

da die t_{ik} und $y_1\,y_2$ in (I, 130) reelle Konstanten sind. Integration von (7) über eine Periode des Einfangungs-Freigabeprozesses, d. h. über $\tau = 2\,\pi/(\nu_1 - \nu_2)$, gibt aber Null.

Auch wenn S von Null verschieden wäre, würde (auch ohne Blochsche Stöße) kein Strom fließen. Denn Schachenmeier betrachtet ausschließlich Zustände mit Wellenlänge = Gitterkonstante[1]), und diese führen bekanntlich schon ohne äußere Störung keinen Strom[2]) (vgl. z. B. H. S. 391).

4. Hinausgehend über meinen Handbuchartikel, möchte ich noch Schachenmeiers Berechnung des Sprungpunktes einer Kritik unterziehen. Schachenmeier meint, daß Supraleitung eintritt, wenn die Frequenz seiner Einfangungs-Freigabeprozesse gleich der Grenzfrequenz ν_m des Debye-Spektrums wird. Das führt auf die Abschätzung

$$\overline{f} \int \frac{\partial U}{\partial x}\,(\psi_c'^2 - \psi_s^2)\,\mathrm{d}\,\tau = h\,\nu_m \tag{8}$$

[I, Gleichung (147)]. $\overline{f}$ ist die mittlere Schwingungsamplitude eines Atoms, U die potentielle Energie eines Elektrons im Metall (bei ruhendem Gitter), das Integral geht über eine Gitterzelle, und die ψ-Funktionen sind pro Gitterzelle normiert (letzteres abweichend von I). Nimmt man mit Schachenmeier an, daß das Integral von Null verschieden ist, so findet man leicht für die Sprungtemperatur T_s

$$k\,T_s = (k\,\Theta)^2/U_0, \tag{9}$$

wo Θ die Debye-Temperatur ist und U_0 eine Energie von der Größenordnung atomarer Energien, entsprechend einer Temperatur von einigen 10^4 Grad. Daraus würde sich T_s von der richtigen Größenordnung (einige Grad) ergeben. Jedoch

a) Bei so tiefen Temperaturen ist die Kristallschwingung mit der Grenzfrequenz ν_m praktisch nicht angeregt, sondern nur Schwingungen mit einer Frequenz $\nu < \nu_T = k\,T/h$. Es ist daher nicht einzusehen, wieso ν_m unter diesen Umständen überhaupt eine Rolle spielen kann. Setzt man aber ν_T statt ν_m, so hat (8) überhaupt keine Lösung, die linke Seite ist stets größer als die rechte.

b) Das Integral auf der linken Seite von (8) ist in Wirklichkeit Null, da $\partial U/\partial x$ eine ungerade, ψ^2 eine gerade Funktion von x ist.

---

[1]) Übrigens sind diese Zustände in normalen Metallen im allgemeinen nicht mit Elektronen besetzt. — [2]) In II behauptet Schachenmeier (ohne Beweis), der Strom für den einzelnen Elektronenzustand komme erst durch die Störung zustande.

Unabhängig von meiner Kritik der Arbeit von Herrn Schachenmeier möchte ich noch einige Worte zu einem Satz meines Handbuchartikels sagen, der, wie mir Herr Schachenmeier mitteilt, mißverstanden werden könnte[1]). Er lautet „Zwar entspricht die Ansicht von Benedicks, daß ein Leitungselektron stets mehrere Umläufe um ein Atom ausführt, ehe es zum nächsten weitergeht, genau der modernen Anschauung". Gemeint habe ich in diesem Satz die moderne Anschauung über Metalle überhaupt, d. h. die Blochsche Theorie der Elektronenbewegung im Metall, von der in meinem ganzen Artikel die Rede ist. Nicht gemeint ist eine moderne Anschauung über die Supraleitung — eine solche existiert nicht, da es bisher keine brauchbare Theorie der Supraleitung gibt.

Die hier gegebene Aufzählung der Irrtümer in den Arbeiten von Schachenmeier macht keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

Zusammenfassung. 1. Die von Schachenmeier behaupteten Einfangungs- und Wiederfreigabeprozesse existieren nicht. 2. Wenn sie existieren würden, wären sie zur Erklärung der Supraleitung ungeeignet und würden vielmehr eine Verminderung der Leitfähigkeit verursachen. 3. Schachenmeiers Berechnung der Sprungtemperatur entbehrt der Begründung.

[1]) Der Satz findet sich auf S. 558 meines Handbuchartikels, zwei Sätze nach meiner Kritik an Schachenmeiers Arbeit.

Zur Theorie der Supraleitung.

Entgegnung an Herrn Bethe[1]).

Von **R. Schachenmeier** in Berlin.

(Eingegangen am 12. Juli 1934.)

Die meiner Theorie der Supraleitung zugrundeliegende Auffassung des Metalls als Ganzen und die zentrale Bedeutung der Entartung des betreffenden Elektronensystems wird erläutert. An Hand dieser Grundgedanken werden die Betheschen Einwendungen, welche vom gegenteiligen Standpunkt ausgehen (Betrachtung von Einzelelektronen unter der Wirkung von Einzelkräften ohne Wechselwirkung mit den übrigen), im einzelnen besprochen und widerlegt.

Mein Einspruch[2]) gegen den Handbuchartikel[3]) des Herrn Bethe hat zu folgendem Ergebnis geführt[1])[4]):

1. Bethe gibt seinen Irrtum bezüglich des auf die Elektronen wirkenden Potentials zu (a. a. O., Abschn. 1).

2. Bethe gibt zu, daß die Unterscheidung zwischen Valenzelektronen und Leitungselektronen für die Grundidee meiner Theorie nicht wesentlich ist[5]) [a. a. O., Abschn. 2a), letzter Absatz].

3. Bethe gibt zu, daß bei den sogenannten Einfangungs- und Wiederfreigabeprozessen kein Impuls von den Elektronen an das Gitter abgegeben wird (a. a. O., Abschn. 3, insbesondere erste Anmerkung).

Damit entfällt das im Handbuch ausgesprochene allgemeine Urteil über meine Theorie.

Bethe macht nunmehr neue Einwendungen, welche im Gegensatz zu seinen Bemerkungen im Handbuch etwas tiefer auf die wellenmechanische Behandlung des Problems eingehen. Ich benutze deshalb gerne die Gelegenheit, um an Hand derselben meine Theorie verständlicher zu machen und in einigen Punkten ausführlicher darzustellen. Jedoch muß ich vorausschicken, daß an ihr durch die neuen Betheschen Ausführungen nichts geändert wird.

---

[1]) H. Bethe, Zur Kritik der Theorie der Supraleitung von R. Schachenmeier, ZS. f. Phys. **90**, 674, 1934. — [2]) H. Schachenmeier, ebenda **89**, 183, 1934, S. 208/09, im folgenden mit II bezeichnet. — [3]) Handbuch der Physik (Herausgeber H. Geiger u. K. Scheel, 2. Aufl., XXIV/2, S. 413 u. 558, Berlin, Julius Springer, 1933. — [4]) Reihenfolge wie bei Bethe. — [5]) Ob sie die Rechnung komplizierter macht, wie Bethe hinzufügt, kann man erst überblicken, wenn eine einfachere Rechnung wirklich vorliegt, was bis jetzt noch nicht der Fall ist. Ich möchte daher diese Frage, welche auch für das Wesen der Theorie nicht entscheidend ist, vorläufig noch offen lassen.

1. Bezüglich des auf die Elektronen wirkenden Potentials berichtigt Bethe seinen unter 1. zugegebenen Irrtum nicht vollkommen; derselbe geht vielmehr tiefer: Als das entscheidende Kennzeichen des Supraleiters wird in „Vorstudien" die Entartung des wellenmechanischen Systems der Metallelektronen festgestellt. Dieselbe hat zur Folge, daß ein Elektron dieser Gesamtheit nicht für sich allein betrachtet werden darf. In einer Hilfsbetrachtung wirkt wohl ein konstantes („verschmiertes") Potential auf ein einzelnes Elektron. Jedoch dient diese lediglich zur Vorbereitung der Lösung des eigentlichen, das Gesamtsystem der Metallelektronen betreffenden Problems. Sobald dieses selbst in Angriff genommen wird, wird *ausnahmslos* das Potential *vollständig* berücksichtigt, nicht wie Bethe sagt, „entweder vollständig oder gar nicht".

2a). Es handelt sich in „Vorstudien" um ein System von mindestens zwei Elektronen. Bethe findet daran eine zu beanstandende Unterscheidung zwischen Valenzelektron und Leitungselektron und befindet sich damit in dem gleichen Irrtum wie oben. In einer Hilfsbetrachtung habe ich ein Valenzelektron für sich allein ohne Berücksichtigung der übrigen Elektronen behandelt. Aber die allein maßgebenden Wellengleichungen, welche für das Gesamtsystem der Metallelektronen gelten, werden durch eine unendliche Reihe gelöst, bei welcher bereits in erster Näherung die Tatsache zum Ausdruck kommt, daß man nicht grundsätzlich zwischen freien und gebundenen Elektronen unterscheiden kann.

Ich habe mich daher mit vollem Recht darauf berufen[1]), daß ich die „Valenz"-Eigenfunktion nur als nullte Näherung verwende und dann die Störungstheorie durchführe.

Die Berechtigung dieses Arguments stellt Bethe nicht in Abrede und bekämpft deshalb später das Näherungsverfahren selbst, worauf ich weiter unten (S. 683) im Zusammenhang mit anderen Bemerkungen eingehen werde.

Auch der Einwand, daß zwei Elektronen pro Atom ein Energieband „anscheinend gerade ausfüllen", ist schon deshalb nicht stichhaltig, weil es infolge der Überdeckungen der Energiebänder gar nicht möglich ist, die Zahl der freien Elektronen anzugeben.

Bei Anbringung einer äußeren Störung wird bekanntlich das Pauli-Prinzip durchbrochen. Es ist also in Ordnung, daß, wie Bethe bemerkt, nach Beginn der Störung das Pauli-Prinzip nicht für alle Zeiten erhalten bleibt, wenn man es anfänglich formal erfüllt hatte[2]).

---

[1]) II, S. 208–209. — [2]) Einen anderen Einwand gegen die Berücksichtigung des Pauli-Prinzips leitet Bethe daraus ab, daß ich „dieselben Eigenfunktionen sozusagen zweimal verwende". Dazu vgl. S. 682-683.

Bethe macht ferner geltend, daß zufolge meiner Bedingung (2, 41)[1]) die Energie des Valenzelektrons positiv werde. Diese scheinbare Schwierigkeit ist durch passende Wahl des Nullpunktes der Energie sofort behoben. Letztere ist in meiner Theorie noch vollkommen offen gelassen, wie Bethe selbst bemerkt.

Als Zusammenfassung des Vorstehenden kann der Schlußsatz dienen, welchen Bethe selbst seinem Abschn. 2a) gibt: „Für die Grundidee der Schachenmeierschen Theorie ist allerdings die Unterscheidung zwischen Valenz- und Leitungselektronen nicht wesentlich, sie macht nur die Rechnung komplizierter[2])."

2b). Größere Bedeutung für seine Kritik mißt Bethe der Verwendung „gestrichener" und „ungestrichener" Ausgangsfunktionen nullter Ordnung bei. Erstere sind Lösungen des Einelektronenproblems bei „verschmiertem", letztere bei richtigem Gitterpotential[3]). Bethe meint, daß ich dieselben sozusagen als verschiedene mögliche Zustände eines Elektrons betrachte. In Wirklichkeit sind sie aber zunächst lediglich Glieder eines mathematischen Ausdrucks ohne eigene physikalische Bedeutung. Wenn sich später im Verlauf der Diskussion herausstellt, daß die Lösung des Zweielektronenproblems in erster und höherer Näherung in gewissen Zeit- und Raumpunkten mit den gestrichenen oder ungestrichenen Ausgangsfunktionen nahe übereinstimmt, dann allerdings darf man sagen, daß die Elektronen sich in diesen Punkten vorwiegend in den betreffenden Zuständen befinden. Es wäre an sich auch gleichgültig, wenn, wie Bethe an drei Stellen (S. 675 und 677, ferner Anmerkung 1, S. 676) sagt[4]), die ungestrichenen Ausgangsfunktionen mit dem Problem der Metallelektronen absolut nichts zu tun hätten, da sie ja nicht selbständige Lösungen bzw. Zustände zu sein beanspruchen. Abgesehen davon aber ist diese Behauptung sachlich nicht richtig, denn sie sind Lösungen der Wellengleichung mit „verschmiertem" Gitterpotential, welche in vielen Fällen eine vollkommen genügende Darstellung der wirklichen Verhältnisse geben.

Mit der gleichen Begründung, daß die ungestrichenen Ausgangsfunktionen „mit dem Problem der Metallelektronen nichts zu tun" hätten, meint Bethe weiterhin, daß die in meiner Theorie behandelte Entartung

---

[1]) II, S. 206. — [2]) Siehe auch S. 680, Anm. 5. — [3]) Die Definition der Eigenfunktion φ ist in „Vorstudien" nicht richtig angegeben. Sie ist in II, S. 205, Anm. 1 richtiggestellt. Die diesbezügliche Bemerkung von Bethe, S. 676, Anm. 1, ist damit erledigt. — [4]) Bethe wiederholt in seiner Anm. 2, S. 676, seinen Einwand, daß zufolge meiner Bedingung (2, 41) die Energie des Valenzelektrons positiv werde. Meine Widerlegung ist oben S. 681 angegeben.

gar nicht vorkommen könne. Diese Behauptung ist ganz unbewiesen und bereits durch das Vorige entkräftet. Die Entartung in der Nähe der verbotenen Gebiete des Streckenspektrums ist eine feststehende Tatsache[1]) und bleibt durch die Bedingung[2])

$$E' + F_s = E + F_c' \tag{1}$$

auch bei Berücksichtigung der Wechselwirkung erhalten[3]). Wenn Bethe weiterhin sagt, daß ich infolge der Mitberücksichtigung der ungestrichenen Ausgangsfunktionen zu viel Zustände für das Gesamtsystem erhalte, so übersieht er, daß zwischen letzteren (in erster und höherer Näherung) lineare Relationen bestehen, durch welche die Anzahl der linear unabhängigen Eigenfunktionen auf die richtige reduziert wird. Daraus folgt auch, daß der aus dem Vorhandensein „zu vieler" Eigenfunktionen von Bethe unter 2a) gefolgerte Widerspruch gegen das Pauli-Prinzip nicht besteht. Auf den Einwand gegen die Bildung der antisymmetrischen Linearkombinationen gehe ich unten (S. 684, Anm. 4) ein.

Die vorstehend besprochenen und widerlegten irrtümlichen Meinungen von Bethe geben wohl letzten Endes darauf zurück, daß er glaubt, es sollen Zustandsänderungen einzelner Elektronen unter der Wirkung von Einzelkräften studiert werden. In Wirklichkeit wird aber das Metall als ein Ganzes und die Gesamtheit der Elektronen unter Berücksichtigung ihrer Wechselwirkung betrachtet. Über die dabei angewandte Methode ist noch eine grundsätzliche Bemerkung am Platze: Die Eigenfunktionen werden in unendliche Reihen entwickelt, welche je nach Bedarf mit dem nullten oder ersten Glied abgebrochen werden. Die Lösung nullter Ordnung ist in größerer Entfernung vom Atomrest bereits eine genügende[4]), in kleineren Abständen eine ungenügende Näherung. In der Nähe des Atomrestes müssen zur Darstellung der Eigenfunktionen die höheren Näherungen herangezogen werden. Für die meisten Zwecke ist dies gar nicht nötig, denn es soll nicht die Bewegung der Elektronen in diesen Gebieten im einzelnen verfolgt werden. Jedenfalls aber ist es nicht zulässig, die ganze Methode zu verwerfen, weil die Lösung nullter Ordnung noch keine gute Näherung ist. Bethe stellt sich auf den Standpunkt, als „richtige" Eigenfunktionen nullter Ordnung nur solche anzuerkennen, zu welchen in erster Näherung nur ein unendlich kleines Störungsglied tritt. In den bisher behandelten

[1]) Vgl. z. B. R. Peierls, Ergebn. d. exakten Naturwiss. **11**, 274; L. Brillouin, Quantenstatistik, Struktur der Materie **13**, Kap. 8, Abschn. 7. — [2]) Vorstudien (67). — [3]) Eine ausführliche Diskussion dieser Entartungsbedingung habe ich in II, S. 206—207 gegeben. — [4]) D. h. das in erster Näherung hinzutretende Glied („Störung") ist klein.

einfachen Fällen der Atomphysik kommt man wohl mit solchen einfachen Lösungen aus, jedoch *muß* das nicht immer so sein. Es gibt in Mathematik und Physik bekanntlich zahlreiche Beispiele, in welchen man nicht bei der ersten Näherung stehenbleiben darf. Neuerdings hat sich sogar herausgestellt, daß die von Bethe in seinem Handbuchartikel vorbehaltlos übernommene Blochsche Theorie der Leitfähigkeit sich in der gleichen Lage befindet; denn Kretschmann[1]) hat nachgewiesen, daß ihre wesentliche Voraussetzung, nämlich genügend lange „Verweilzeit" (bei mittleren und hohen Temperaturen), nicht erfüllt ist. Sie kann, wenn überhaupt, nur „gerettet" werden durch Übergang zu höheren Näherungen[2]).

Bethe bekämpft das Näherungsverfahren selbst an verschiedenen Stellen seiner Ausführungen.

Einmal bemängelt er, daß es nicht genügend ausführlich ausgearbeitet sei. Selbst wenn man das teilweise zugeben wollte, so wäre doch erst die Situation dieselbe wie oben in der Blochschen Theorie und es wäre damit noch kein Argument gegen meine Theorie vorgebracht.

Sodann sagt Bethe, daß ich niemals von dem Resultat der Störungsrechnung irgendwelchen Gebrauch mache. Dies ist ein Irrtum, denn z. B. werden S. 521[3]) die symmetrischen und antisymmetrischen Eigenfunktionen des Zweielektronenproblems unter ausdrücklicher Benutzung der ersten Näherung gebildet[4]). S. 525—526[3]) werden die der ersten und höheren Näherung entsprechenden Eigenwertstörungen explizite berechnet. Ferner wird S. 525—526[3]) die antisymmetrische Eigenfunktion des $(N+1)$-Elektronenproblems in erster Näherung aufgestellt.

Schließlich vermißt Bethe den Nachweis, daß die Störung klein sei. Dieser ist in der Tat in Vorstudien übergangen worden. Er kann leicht erbracht werden in größeren Abständen vom Atomrest[5]) und soll hier skizziert werden:

Zur Lösung des Zweielektronenproblems ist die „Störung" u_a aus der inhomogenen Gleichung zu bestimmen[6])

$$D(u_a) \equiv (\Delta_\xi + \Delta_x) u_a + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left[U(\xi) + U(\alpha) + 2P - \frac{e^2}{\varrho_0} - M_a\right] u_a = J_a, \qquad (2)$$

[1]) E. Kretschmann, ZS. f. Phys. **87**, 518, 1934. — [2]) R. Peierls, ZS. f. Phys. **88**, 786, 1934, besonders S. 789. — [3]) Vorstudien. — [4]) Bethe bestreitet an zwei Stellen die Existenz der symmetrischen bzw. antisymmetrischen Eigenfunktionen mit der Begründung, daß die zum Aufbau der nullten Näherung benutzten Hilfsfunktionen φ', ψ_s, φ, ψ'_c „keinerlei Beziehung zueinander haben". Das ist aber natürlich auch gar nicht nötig, da die symmetrischen bzw. antisymmetrischen Eigenfunktionen aus den ersten oder höheren Näherungen gebildet werden. — [5]) Bezüglich der näheren Umgebung des Atomrestes vgl. S. 683. — [6]) Vorstudien § 4; II, S. 204. Die Rechnung für u_β verläuft analog wie für u_α.

wobei

$$J_\alpha = \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E_\alpha + F'_\alpha - M_\alpha - \frac{e^2}{\varrho_0} + P\right)\alpha + \frac{8\pi^2 m}{h^2} a\, U(\xi)\varphi_\alpha \psi'_\alpha + \frac{8\pi^2 m}{h^2} b U(x)\varphi' \psi. \quad (3)$$

Dies geschieht vermittelst sukzessiver Approximation, indem gesetzt wird

$$u_\alpha = u_{\alpha 1} + u_{\alpha 2} + \cdots \quad (4)$$

und den Näherungsfunktionen die Gleichungen vorgeschrieben werden

$$\left.\begin{aligned} &(\Delta_\xi + \Delta_x) u_{\alpha 1} = J_\alpha, \\ &\Delta_\xi + \Delta_x) u_{\alpha 2} = \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left[U(\xi) + U(x) + 2P - \frac{e^2}{\varrho_0} - M_\alpha\right] u_{\alpha 1} = F(\xi x)\cdot u_{\alpha 1}, \\ &(\Delta_\xi + \Delta_x) u_{\alpha 3} = F(\xi x)\cdot u_{\alpha 2}, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

Es mögen in einem sechsdimensionalen Raum $\mathfrak{r}$ bzw. $\mathfrak{r}''$ die Vektoren mit den Komponenten $\frac{1}{a_0}\xi$, $\frac{1}{a_0}\eta$, $\frac{1}{a_0}\zeta$, $\frac{1}{a_0}x$, $\frac{1}{a_0}y$, $\frac{1}{a_0}z$ bzw. $\frac{1}{a_0}\xi' = \xi''$, …, $\frac{1}{a_0}x' = x''$, … bedeuten, wo a_0 eine Konstante ist, die später festgelegt wird. Durch Verallgemeinerung der Formeln der Potentialtheorie[1]) findet man für (5) die Lösungen

$$u_{\alpha 1} = \frac{a_0^3}{\pi^3}\int_0^{\frac{1}{a_0}K} \frac{J_\alpha(\mathfrak{r}'')}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}''|^4}\, \mathrm{d}\,\mathfrak{r}'', \quad (6)$$

$$u_{\alpha 2} = \frac{a_0^3}{\pi^3}\int_0^{\frac{1}{a_0}K} \frac{F(\mathfrak{r}'') u_{\alpha 1}(\mathfrak{r}'')}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}''|^4}\, \mathrm{d}\,\mathfrak{r}'', \quad (7)$$

. . . . . .

wobei

$$\mathrm{d}\,\mathfrak{r}'' = \mathrm{d}\xi''\,\mathrm{d}\eta''\,\mathrm{d}\zeta''\,\mathrm{d}x''\,\mathrm{d}y''\,\mathrm{d}z''. \quad (8)$$

Wir beachten nun, daß die Eigenfunktionen φ', φ des Einelektronenproblems nur in einem kleinen Bereich der Umgebung des Atomrestes endlich sind. Daher ist auch $J_\alpha(\mathfrak{r}') \not\equiv 0$ nur in einem Gebiet

$$\sqrt{\xi'^2 + \eta'^2 + \zeta'^2} \leqq a_0; \quad x', y', z' \text{ beliebig}, \quad (9)$$

[1]) Vgl. Vorstudien S. 523—524; K ist die Kantenlänge des Grundgebietes. Ferner möge der dem Aufpunkt $\mathfrak{r}$ benachbarte Gitterpunkt die Koordinaten 0, 0, 0 haben. Wird ein Gitterpunkt betrachtet mit den Koordinaten $m_1 a$, $m_2 a$, $m_3 a$, so ist zu setzen

$$\frac{1}{a_0}(\xi' - m_1 a) = \xi'', \ldots, \frac{1}{a_0}(x' - m_1 a) = x'', \ldots$$

worin nunmehr a_0 eine Art Atomradius ist, welcher von der Größenordnung 10^{-9} cm angenommen werden kann. Der Integrand von (6) nimmt wegen $U(\xi')$, $U(x')$, $\frac{e^2}{\varrho_0}$ große Werte an nur in dem Gebiet[1])

$$\sqrt{\xi'^2+\eta'^2+\zeta'^2} \leqq a_0; \quad \sqrt{x'^2+y'^2+z'^2} \leqq a_0. \tag{10}$$

Wenn der „Aufpunkt" $\mathfrak{r}$ sich außerhalb dieses Gebietes befindet, so kann daher geschrieben werden

$$u_{\alpha 1} = \frac{A}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}^*|^4}, \tag{11}$$

worin $a_0\mathfrak{r}^*$ irgendeinen Punkt[2]) innerhalb des Gebietes (10) bedeutet, und es ist

$$A = \frac{a_0^2}{\pi^3}\int_0^1 J_\alpha(\mathfrak{r}')\,\mathrm{d}\,\tau'. \tag{12}$$

Nun sind in dem Ausdruck (3) für J_α die Eigenwerte $E_\alpha, F'_\alpha, M_\alpha$ sowie die potentielle Energie P von der Größenordnung einiger e-Volt, d. i. etwa 10^{-12} (CGS). Die potentiellen Energien $U(\xi)$, $U(x)$, e^2/ϱ_0 haben zwar Unendlichkeitsstellen, jedoch bleibt nach den bekannten Methoden der Potentialtheorie das Integral (12) endlich. Der Ausdruck $\frac{a_0^2}{\pi^3}\frac{8\pi^2 m}{h^2}$ ist von der Größenordnung 10^9. Daraus folgt, daß das Integral (12) etwa von der Größenordnung 1 ist, und $u_{\alpha 1}$ nimmt daher wegen (11) mit wachsender Entfernung vom Gitterpunkt rasch ab.

Analoge Überlegungen führen zu dem gleichen Ergebnis für $u_{\alpha 2}, \ldots$. Damit ist gezeigt, daß in größeren Entfernungen vom Atomrest die „Störung" u_α klein höherer Ordnung ist.

---

[1]) Wegen des Faktors $\frac{1}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|^4}$ nimmt der Integrand auch endliche oder große Werte an in dem vom Aufpunkt $\mathfrak{r}$ abhängigen Gebiet

$$\sqrt{\xi'^2+\eta'^2+\zeta'^2} \leqq a_0, \quad a_0|\mathfrak{r}| - 2a_0 \leqq \sqrt{x'^2+y'^2+z'^2} \leqq a_0|\mathfrak{r}| + 2a_0. \tag{10'}$$

Außerhalb desselben nimmt er wegen eben dieses Faktors schnell ab. Wir können nun stets $a_0|\mathfrak{r}|$ so groß wählen, daß $U(x')$ für (10′) verschwindet. Dann liefert die Integration über dieses Gebiet keinen nennenswerten Beitrag zum Integral (6), da dasselbe sehr klein ist und nur eine einzige Unendlichkeitsstelle aufweist [wogegen z. B. in dem Gebiet (10) eine stetige Mannigfaltigkeit von Punkten Unendlichkeitsstellen sind]. — [2]) Die beiden zu demselben gehörigen Koordinatentripel $a_0\xi^*$, $a_0\eta^*$, $a_0\zeta^*$ und a_0x^*, a_0y^*, a_0z^* können z. B. mit den Koordinaten des Gitterpunktes selbst übereinstimmen, also im Falle der Anm. 1, S. 685 alle gleich Null sein. Es kommt nur der dem Aufpunkt benachbarte Gitterpunkt in Frage. Die Beiträge aller übrigen Gitterpunkte sind wegen des Faktors $\frac{1}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|^4}$ zu vernachlässigen.

Eine zweite Störungsrechnung wird in Vorstudien vorgenommen, wenn nicht 2, sondern $(N+1)$ Elektronen zu behandeln sind. Sie ist ausführlicher angegeben und braucht hier nicht wiederholt werden. Sie baut bereits auf den Näherungen erster Ordnung Π_α, Π_β des Zweielektronenproblems auf. Der Nachweis, daß die „Störung" in größeren Entfernungen vom Atomrest klein ist, erfolgt in derselben Weise wie oben.

Die Tatsache der Elektronenbeweglichkeit ist mit diesen Störungsverfahren auch rechnerisch einwandfrei berücksichtigt.

3. Bezüglich der Einfangungs-Wiederfreigabeprozesse ging Bethe ursprünglich offenbar von einer wörtlichen, anschaulich-klassischen Auffassung aus[1]). Er gibt aber nunmehr zu, daß sie in quantenmechanischem Sinne eine ganz andere Bedeutung haben, und daß mit ihnen keine Abgabe von Impuls an das Gitter verbunden ist. Daher kann man aus ihnen nicht auf Erhöhung des Widerstandes schließen[2]).

Die Entartung des Systems ist natürlich auch ausschlaggebend für sein Verhalten gegenüber äußeren Störungen. In Vorstudien und in II ist gezeigt, daß das entartete Zweielektronensystem bei Störung durch eine Deformation des Gitters (Blochsche Stöße) kleine stationäre Schwingungen um seinen ungestörten Zustand ausführt und nicht in andere Quantenzustände übergeht.

Diese kleinen Schwingungen sind nichts anderes als der säkulare Austausch der Amplituden zwischen den symmetrischen und antisymmetrischen Eigenfunktionen. Sie lassen sich nach den vorstehenden Ergebnissen über die Größenordnung von u_α, u_β in größeren Entfernungen vom Atomrest auffassen als Austausch zwischen Leitungselektron und Serienelektron. Das sind die sogenannten Einfangungs- und Wiederfreigabeprozesse. Es ist richtig, daß in „Vorstudien" der Geltungsbereich dieser Auffassung nicht ausdrücklich angegeben ist. Aber der nachträglichen Abgrenzung stehen keinerlei Schwierigkeiten entgegen, und sie ändert nichts an der Theorie und den daraus gezogenen Schlüssen.

---

[1]) Es ist eine sekundäre Frage, ob die Ausdrucksweise „Einfangen" und „Wiederfreigabe" zweckmäßig ist, sie hat mit der Sache selbst nichts zu tun. — [2]) Bethe bezeichnet gelegentlich die Supraleitung als „Erhöhung der Leitfähigkeit". Dabei denkt man an einen endlichen Betrag. Das genügt aber nicht, denn die Leitfähigkeit müßte um einen unendlich großen Betrag erhöht gedacht werden. Ich habe diese Ausdrucksweise deshalb als ungenau bezeichnet (II, S. 209) und bin der Meinung, daß sie besser vermieden werden sollte.

Weiterhin ist von Wichtigkeit, daß der Austausch der Amplituden verbunden ist mit einem Austausch der Energie, und zwar nach folgendem Schema:

A. Die Amplitude von φ wächst auf Kosten von φ' usw. (siehe Vorstudien S. 535):

$\varphi' \to \varphi$, dabei wird aufgenommen die Energie $E' - E$,

$\psi_s \to \psi'_e$, dabei wird abgegeben die Enregie $F_s - F'_e = -(E' - E)$ wegen (1).

B. Die Amplitude von φ' wächst auf Kosten von φ usw. (siehe Vorstudien S. 535):

$\varphi \to \varphi'$, dabei wird abgegeben die Energie $E - E'$,

$\psi'_e \to \psi_s$, dabei wird aufgenommen die Energie $F'_e - F_s = -(E - E')$ wegen (1).

D. h. folgendes: Wenn z. B. nach B. ein „freies" Elektron „eingefangen" wird, so gibt es seine überschüssige Energie nicht an das Gitter ab, sondern an das nunmehr „frei"werdende Elektron, und entsprechend nach A.

3a). Bethe gibt zu, daß, *wenn* die stationären Zustände existieren, sie keinen Zusatzwiderstand bedingen und „folglich überhaupt ohne Einfluß auf die metallische Leitfähigkeit sind". Jedoch wendet er sich gegen meinen Nachweis, daß ein Elektron, dessen Eigenwert in der Nähe eines verbotenen Gebietes, also im entarteten Teil des Streckenspektrums liegt, keine nennenswerte Streuung erleidet[1]). Er hält entgegen, daß es nicht erforderlich sei, beim Zusammenstoß einen Übergang in zwei Endzustände zu verlangen. Nun ist diese Forderung bei mir nicht ausschließlich aufgestellt, sondern der Fall des Überganges in einen einzigen Endzustand ist ebenfalls vorgesehen[2]). Zur korrekten Behandlung desselben ist jedoch erforderlich, zu beachten, daß jede der beiden Wellen, in welche man nach Bethe die Eigenfunktion formal zerlegen kann, unter der Stoßwirkung der elastischen Welle steht. Wenn nämlich, wie Bethe postuliert, ein Übergang nach dem einen *oder* dem anderen Endzustand stattfinden würde, für welchen gerade der Energiesatz erfüllt ist, so wäre das ein Prozeß, welcher nicht durch die Wellenmechanik beschrieben werden kann, und zwar gerade, *weil* man die beiden ebenen Wellen der Eigenfunktion nicht als separate Zustände behandeln darf[3]). Denn es gibt keine Lösung der

---

[1]) Vgl. II, § 1. — [2]) II S. 195/196. — [3]) Dies ist im Gegensatz zu der Ansicht von Bethe in II, S. 192, Abs. 2, klar zum Ausdruck gebracht mit den Worten „da ja ψ'_a die beiden Wellen ψ'_t, $\psi'_{t'}$ in festem Amplitudenverhältnis enthält".

gestörten Wellengleichung[1]), welche zur Zeit $t = 0$ mit der Eigenfunktion ψ'_a übereinstimmt und für $t > 0$ als Störung nur eine Welle $e^{2\pi i(\mathfrak{l}\mathfrak{r})}$ enthält[2]). Aber auch wenn man davon absieht, so kann man leicht zeigen, daß der von Bethe postulierte Übergang nach dem einen oder anderen Zustand sehr viel seltener erfolgen müßte als die gewöhnlichen Streuprozesse der Blochschen Theorie, welche den Ohmschen Widerstand hervorrufen. Denn der Übergang

$$\mathfrak{l} = \mathfrak{k} + \mathfrak{p} - \mathfrak{m}\frac{1}{a} \tag{13}$$

ist mit dem Energiesatz[3])

$$[\Delta F'_a]_{\mathfrak{k}_x - \mathfrak{l}_x} = h\nu_{\mathfrak{p}} \tag{14}$$

nur verträglich, wenn das Quant $h\nu_{\mathfrak{p}}$ größer als ein endlicher Mindestwert ist[4]). Nun sind bei den in Frage kommenden tiefen Temperaturen gerade die sehr kleinen Quanten, welche für den Übergang (13), (14) nicht mehr ausreichen, weitaus am häufigsten. Es folgt also für die von Bethe postulierten Übergänge eine abnorm kleine Wahrscheinlichkeit. Damit ist man berechtigt, das von Dirac sogenannte erste Verfahren der Störungstheorie anzuwenden, welches zu den bereits mehrfach erwähnten Austauschprozessen führt[5]).

3b. Meine Formel[6]) für den Strom S ergibt bei Integration über eine volle Periode des Austausches den Wert Null. Das hat folgende Bedeutung:

Die Amplituden (130), S. 534[7]) gehören zu Prozessen, in welchen sich das Elektron gewissermaßen über ein Hindernis (Störung W, das ist elastische Welle) hinwegsetzt. Dies ist in beiden Richtungen möglich, daher ist der zeitliche Mittelwert $= 0$.

Nun ist bekannt, daß die Aussagen der Schrödingerschen Eigenfunktionen durch die Ausschließungsregel ergänzt werden müssen, nach welcher nur solche Eigenfunktionen angeregt sind, welche in den Elektronen antisymmetrisch sind. Die stationären Zustände[8])

$$b_l \Pi^{(o\,l)}_{\alpha} + b'_l \Pi^{(o\,l)}_{\beta} \tag{15}$$

---

[1]) (1, 17) in II. — [2]) Gleichung (1,36) in II kann nicht für alle Raum- und Zeitpunkte erfüllt werden, wenn links nur *eine* ebene Welle steht, da rechts immer zwei Wellen stehen. — [3]) Bethe schreibt denselben $E_l = E_n + h\nu$. — [4]) Mit Hilfe von II (154) schreibt sich (14) $[\Delta F'_a]_{\mathfrak{k}_x - \mathfrak{l}_x} = \frac{h\gamma}{\cos(x\,\mathfrak{p})}(\mathfrak{k}_x - \mathfrak{l}_x)$. Stellt man die rechte und die linke Seite dieser Gleichung in Abhängigkeit von $\mathfrak{l}_x$ dar, so ist dieselbe erfüllt in dem Punkt p_1 von Fig. 1 (II, S. 194). Die Tangente des Neigungswinkels der Geraden R zur $\mathfrak{l}_x$-Achse kann nun niemals kleiner als $h\gamma$ werden. Daher kann infolge der besonderen Gestalt der Kurve L der Punkt p_1 niemals zu Quanten $h\nu_{\mathfrak{p}}$ gehören, welche kleiner sind als der zum kleinsten Neigungswinkel gehörige Mindestwert. Vgl. auch II, S. 197. — [5]) Siehe auch II, S. 189 und 199, Anm. 1. — [6]) Vorstudien § 8. — [7]) Vorstudien. — [8]) Vgl. Vorstudien S. 533.

sind also existenzfähig nur, solange b_l klein gegen b'_l ist [$\Pi_\alpha^{(\varrho l)}$ ist symmetrisch[1]), $\Pi_\beta^{(\varrho l)}$ antisymmetrisch in den beiden Elektronen]. Man darf demzufolge das Integral (141), S. 539[2]) nur über die Zeiträume erstrecken, in welchen b_l klein ist, also nicht über eine ganze Periode, sondern nur über ein kleineres Intervall, und für dieses ist das Integral nicht $= 0$. Das gilt für *ein* Atom. Im Gitter sind N Atome vorhanden. Nach dem ersten wird der analoge Prozeß mit einem anderen Valenzelektron eintreten, wie durch die Funktion χ (S. 526, 533)[2]) und die Phasenkonstanten $q_1, q_2, \ldots$ vorgeschrieben wird. Auf diese Weise kommt ein endlicher Strom zustande.

Um tiefer in diese Verhältnisse einzudringen, müßte man natürlich die Spin-Variablen explizite einführen, welche bisher nur in der Form der Eigenfunktionen zum Ausdruck kommen (symmetrisch bzw. antisymmetrisch).

Nach seiner Auseinandersetzung mit meinem Ausdruck für den Strom S wendet Bethe die für ein *einzelnes* Elektron gültigen Formeln auf das Zweielektronensystem an und findet den Strom Null, auch wenn $S \neq 0$, weil $\frac{\partial F'_\alpha}{\partial t_x} = 0$[3]). Dieses Verfahren ist unvereinbar mit den Regeln der Wellenmechanik, denn der von einem System mehrerer Elektronen transportierte Strom wird ausschließlich berechnet nach den bekannten Schrödingerschen Formeln[4]), welche auf unseren Ausdruck S führen. Es bleibt daher bei meinem Resultat, daß ein endlicher Strom vorhanden ist[5]).

4. Bethe verbreitet sich auch über die Aussagen meiner Theorie betreffend den Sprungpunkt. Bei einer Störung durch eine Deformation des Gitters führt das aus Leitungselektron und Serienelektron bestehende System die bereits mehrfach erwähnten stationären kleinen Schwingungen aus, ohne zu Quantensprüngen angeregt zu werden. Da nun die Gitter-

---

[1]) Der Index l bedeutet, daß die Funktionen (71), (72) in Vorstudien oder (2, 10) in II für das Valenzelektron des $l$ten Atoms zu bilden sind. — [2]) Vorstudien. — [3]) Über den Sinn dieser Gleichung für meine Theorie vgl. II, S. 199. Bethe erwähnt auch (S. 678, Anm. 1), daß die Zustände in der Umgebung des kritischen Punktes im allgemeinen nicht besetzt sind. Diese Frage ist in II, S. 200, Anm. 2 vollkommen aufgeklärt. — [4]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **81**, 109, 1926, § 7. — [5]) Bethe sagt S. 678, Anm. 2, ich hätte behauptet, der Strom für den einzelnen Elektronenzustand komme erst durch die Störung zustande. Das ist nicht der Fall. Ich habe vielmehr gezeigt, daß er durch den Austausch der Amplituden zustande kommt. Da ein solcher auch bei Fehlen einer äußeren Störung stattfindet (vgl. z. B. Vorstudien S. 519/520), so hat die Bethesche Formulierung keinen Sinn. Man könnte aber auch sagen, der Strom im Zustande der Supraleitung wird durch die *Entartung* des Systems erst ermöglicht, denn nur in einem entarteten System sind Austauschprozesse möglich.

deformation nicht nur durch die langen elastischen Wellen verursacht ist, sondern auch noch schnelle Schwingungen enthält (Grenzfrequenz des Debye-Spektrums), so treten zu den einfachen Austauschgliedern noch Ausdrücke (133)[1]), welche charakteristische Resonanznenner enthalten. Diese werden gleich Null, also die Störung gleich unendlich, wenn die Frequenz eines Einfangungs-Wiederfreigabeprozesses gleich der Grenzfrequenz ν_m der Gitterschwingungen ist. Damit ist ein nahezu sprunghafter Anstieg des elektrischen Widerstandes von Null auf einen endlichen Wert verbunden.

Die innere Folgerichtigkeit, mit der so die fundamentale Erscheinung des Sprungpunktes sich aus der Theorie ergibt, ist wohl unverkennbar. Bethe hat aber zwei Beanstandungen, nämlich:

a) Bei so tiefen Temperaturen sei die Kristallschwingung mit der Grenzfrequenz ν_m praktisch nicht angeregt, sondern nur Schwingungen mit kleineren Frequenzen. Nun ist die Anregungsstärke dieser Schwingung zwar sehr klein, aber nicht streng gleich Null. Sie geht ein in die Amplituden der eben erwähnten Ausdrücke (133)[1]), welche dadurch sehr klein werden. Jedoch ist sie auf die Resonanznenner ohne jeden Einfluß. Für das Eintreten des Resonanzeffektes, als welcher sich die Erscheinung des Sprungpunktes darstellt, ist daher die Anregungsstärke selbst belanglos.

b) Das in der Betheschen Formel (8) stehende Integral[2]) sei gleich Null. Infolge der knappen Ausdrucksweise der „Vorstudien" ist bezüglich dieses Integrals ein Mißverständnis möglich, welches sich leicht aufklärt wie folgt:

Der Ausbreitungsvektor[3]) $\mathfrak{k}_0$ der stehenden Welle ψ_c' ist nach Größe und Richtung durch die Braggschen Bedingungen nicht vollkommen eindeutig festgelegt, sondern es sind in einem engen Bezirk alle Ausbreitungsvektoren erlaubt [worauf an mehreren Stellen der Vorstudien[4]) und von II[5]) hingewiesen ist]. Wenn man nach dem rohen Verfahren der Vorstudien als Repräsentant dieser Wellengruppe eine bestimmte Welle heraushebt, so kann es nur eine solche sein, deren Ausbreitungsvektor nicht streng die Braggschen Bedingungen erfüllt, dessen Betrag also nicht genau gleich $2\pi/a$ ist, sondern etwas davon abweicht. Mit diesem Ausbreitungsvektor aber hat die Eigenfunktion ψ_c' nicht mehr genau die Periodizität des Gitters. Infolge davon ist das obige Integral[6]) nicht gleich Null.

[1]) Vorstudien S. 536. — [2]) Vorstudien Gleichung (163), S. 543. — [3]) Vorstudien S. 511. — [4]) S. 514, 516, 527, 528, 534. — [5]) § 1. — [6]) In demselben muß $\left|\frac{\partial U}{\partial x}\right|$ stehen, ebenso in (145)ff. Vorstudien, wie aus der Herleitung aus (128) folgt.

Be'he bestätigt, daß die numerische Berechnung der Sprungpunktstemperatur nach meiner Theorie größenordnungsmäßig richtige Werte ergibt. Damit spricht für meine Theorie neben der Einfachheit ihrer Grundlagen und der Folgerichtigkeit ihres Aufbaues auch ihre Bewährung an der Erfahrung. Auch in der Physik aber ist letzten Endes entscheidend der *Erfolg*.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt:

1. daß die Einfangungs- und Wiederfreigabeprozesse existieren,

2. daß bei diesen Prozessen kein Impuls an das Gitter abgegeben und folglich keine „Verminderung der Leitfähigkeit" verursacht wird,

3. daß der Sprungpunkt zwangsläufig und ohne Zusatzhypothese aus der Theorie folgt.

Zur Theorie der Polarisationsenergie im kubischen Gitter.

Von **Th. Neugebauer** in Budapest.

(Eingegangen am 18. Juli 1934.)

Im Zusammenhang mit einer vorherigen Arbeit[1]) wird die Frage der Polarisation im kubischen Gitter besprochen. Es wird gezeigt, daß besonders wegen der Überdeckung der Elektronenwolken die Polarisationsenergie im Gitter nicht verschwindet. Gleichzeitig wird zur Berechnung derselben eine neue Methode entwickelt.

Wenn wir ein Kristallgitter vom Steinsalztyp betrachten und dabei nur dieses Ion, dessen Polarisierbarkeit wir berechnen wollen, räumlich ausgedehnt vorstellen, die sechs unmittelbaren Nachbarn aber zu Punktladungen vereinfachen, so sehen wir, daß die erste Näherung der Polarisationsenergie schon verschwindet, wenn wir nur zwei einander gegenüberliegende Nachbarn berücksichtigen, weil wir bei der Berechnung der ersten Näherung einfach die Feldstärke im Mittelpunkt des fraglichen Ions in die Formel der Polarisationsenergie

$$W_P = \frac{1}{2}\alpha E^2$$

einsetzen, in der sich die zwei Kraftwirkungen aufheben. Wenn wir aber alle sechs Nachbarn berücksichtigen, so verschwindet, wie bekannt[2]), außerdem auch noch die zweite Näherung der Energie, die mit δ^{-6} proportional ist, wegen der symmetrischen Anordnung dieser Ionen. Um das zu zeigen, betrachten wir einen Punkt auf der Verbindungsgeraden von zwei gegenüberliegenden Ionen, die Entfernung vom Mittelpunkt bezeichnen wir mit $\Delta\delta$. Diese zwei Ionen erzeugen dort eine Feldstärke, die gleich $4e\,\Delta\delta/\delta^3$ ist. Die vier übrigen Nachbarn wirken einzeln mit einer Feldstärke gleich $e/(\delta^2+(\Delta\delta)^2)$. Diese Kraft müssen wir noch auf die Verbindungsgerade projizieren, die von den vier Ionen symmetrisch umgeben ist. Bis der Neigungswinkel nicht sehr von einem rechten verschieden ist, können wir seinen Cosinus gleich $\Delta\delta/\delta$ setzen. Multiplizieren wir noch das Resultat mit 4, so sehen wir, daß sich die zwei Kraftwirkungen aufheben. Ganz ähnlich kann man das Verschwinden dieser Feldstärke in jedem das Zentralion umgebenden Punkte beweisen, sowie auch das Verschwinden der Kraft-

[1]) Th. Neugebauer u. P. Gombás, ZS. f. Phys. **89**, 480, 1934. Im folgenden l. c. zitiert. — [2]) Vgl. L. G. Carpenter u. L. G. Stoodley, Phil. Mag. **5**, 583, 1928.

wirkungen der weiteren Nachbarn. Das alles ist aber nur so lange der Fall, bis der erwähnte Winkel groß ist. In größerer Entfernung vom Mittelpunkte verschwindet die Kraft nicht mehr, es bleiben also die höheren Näherungen[1]), die nicht ganz unbedeutend sind, weil für die Polarisierbarkeit eben die locker gebundenen äußeren Teile der Elektronenwolke verantwortlich sind.

Wenn wir aber die Nachbarionen nicht mehr als Punktladungen betrachten, sondern ihre räumliche Ausdehnung berücksichtigen, was den wirklichen Verhältnissen viel besser entspricht, so ändert sich die Sache vollständig. Wie l. c. näher besprochen wurde, überdecken sich die Elektronenwolken der Ionen ziemlich stark, so daß man ein Ion überhaupt nicht mehr durch eine Punktladung ersetzen kann. Vielmehr müßte man bei jedem Nachbarion den Atomkern und jeden elementaren Teil seiner Elektronenwolke gesondert in Betracht ziehen. Durch diesen Tatbestand wird die obige Ableitung für einen wirklichen Kristall ganz ungültig, weil, wenn z. B. der fragliche Punkt in der Nähe eines Nachbarions liegt, dieser mit einer starken effektiven Kernladung wirksam sein wird. Die übrigen Ionen sind dagegen durch ihre eigenen Elektronenwolken stark abgeschirmt. Doch wird die Polarisationsenergie nicht so groß, wie man sich das nach dem vorigen Gedankengang denken würde, weil ja die polarisierende Wirkung der Atomkerne und der Elektronenwolken einander entgegenwirken, so daß die von einem Ionenpaar verursachte Energie angenähert derjenigen gleich sein wird, die man mit Hilfe von Punktladungen berechnet. Die Wirkungen der drei Nachbarnpaare werden sich aber nicht mehr gegenseitig aufheben. Darum können wir ein annäherndes Bild von der Größe dieser Energie so erhalten, daß wir in erster Näherung die von einem einander gegenüberliegenden punktförmig gedachten Ionenpaar verursachte Polarisationsenergie berechnen und dann diese Energie mit 3 multiplizieren. Es sei nochmals hervorgehoben, daß bei der Berechnung der Polarisierbarkeit nur die locker gebundenen äußeren Teile der Elektronenwolke von Bedeutung sind, und eben diese dringen sehr tief in die Wolken der Nachbarionen ein.

Nach dieser Methode haben wir die Polarisationsenergie des KCl-Gitters l. c. in erster Näherung berechnet, wobei ein mit δ^{-6} proportionales Glied erhalten wurde.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist, die Polarisationsenergie nach einer anderen Methode zu berechnen. Wir suchen eine mathematisch möglichst einfache Funktion, welche das Potential im Innern der Elektronenwolken

[1]) Vgl. die klassische Rechnung von E. A. van Arkel, ZS. f. Phys. **50**, 648, 1928.

der Nachbarionen mit genügender Annäherung beschreibt, und setzen dann dies Potential in die quantenmechanische Formel für die Polarisierbarkeit ein. Die von Fermi[1]) angegebene Lösung seiner Differentialgleichung können wir aber nicht unmittelbar benutzen, weil wir zur Reihenentwicklung eine analytische Funktion benötigen, Fermi dagegen seine Gleichung numerisch gelöst hat. Die asymptotischen Integrale von A. Sommerfeld[2]) und die Funktion von H. Jensen[3]) sind zu unserer Reihenentwicklung sehr wenig geeignet. Um doch eine analytisch einfache Potentialfunktion angeben zu können, wollen wir die Fermischen numerischen Werte mit der folgenden Funktion annähern:

$$\varphi(x) = A + \frac{B}{x} + \frac{C}{x^2} \cdots, \tag{1}$$

in der wir die Konstanten so bestimmen, daß die Funktion in dem Gebiet, das bei der Berechnung der Polarisation von Wichtigkeit ist, d. h. etwa von $x = 1$ bis $x = 12$, die numerischen Werte möglichst gut wiedergibt. Das Potential des Ions ist hier einfach so dargestellt, daß wir zur Potentialfunktion des neutralen Atoms das Potential der Ionenladung addiert haben.

Mit der Methode der kleinsten Quadrate erhalten wir

$$B = \quad 0{,}46267$$

und

$$C = -0{,}10252$$

in den von Fermi benutzten Einheiten. Das Glied A enthält einfach das Potential des punktförmig gedachten Ions, dessen Wirkung aber infolge der am Anfang dieser Arbeit hergeleiteten Relation herausfällt, so daß wir uns nicht weiter darum zu kümmern brauchen. Das dritte Glied ist dagegen nur mehr von einer sehr untergeordneten Größenordnung. Also bleibt nur das mittlere Glied, das wir umgerechnet in Hartreesche atomare Einheiten für K^+ schreiben:

$$v = \frac{3{,}2371}{r^2}. \tag{2}$$

Solche Potentialfunktionen addieren wir jetzt für alle sechs Nachbarn. Diese sind einzeln von folgendem Typ:

$$v = 3{,}2371 \left\{ \frac{1}{\delta^2 + \varrho^2 - 2\,\delta\varrho\cos\vartheta} - \frac{1}{\delta^2} \right\} \tag{3}$$

[1]) E. Fermi, ZS. f. Phys. **48**, 73, 1928; vgl. auch V. Bush u. H. Caldwell, Phys. Rev. **38**, 1898, 1931. — [2]) A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **78**, 283, 1932. — [3]) H. Jensen, ebenda **77**, 722, 1932.

und in Reihe entwickelt

$$v = \frac{3{,}2371}{\delta^2}\left\{-\frac{\varrho^2}{\delta^2} + \frac{2\varrho}{\delta}\cos\vartheta + \frac{4\varrho^2}{\delta^2}\cos^2\vartheta \ldots\right\}. \tag{4}$$

Das mit $\cos\vartheta$ multiplizierte Glied fällt aber gleich heraus, wenn wir das gegenüberliegende Ion berücksichtigen, da im Potential desselben das gleiche Glied mit entgegengesetztem Vorzeichen vorkommt. Allerdings ist unsere approximierende Funktion nur in einem kleinen Gebiet gültig, das Verschwinden des erwähnten Gliedes wird aber doch mit großer Annäherung richtig sein, weil bei der Berechnung der Polarisation dieses mit ϱ^2 proportional ist und das Integral, das ϱ^2 enthält, hat nur in kleineren Entfernungen vom Kern beträchtliche Werte. Ganz anders ist es mit den übrigen zwei Gliedern, die im Ausdruck der Polarisationsenergie, da dorthin v^2 einzusetzen ist, mit ϱ^4 proportionale Glieder geben. Dies Integral hat nur in großer Entfernung vom Kern beträchtliche Werte. Dort ist die Wirkung der übrigen Ionen schon ganz unbedeutend, so daß wir die Wirkung jedes Ions einzeln berechnen können. Also ist

$$v^2 = \frac{(3{,}2371)^2}{\delta^4}(1 - 8\cos^2\vartheta + 16\cos^4\vartheta)\frac{\varrho^4}{\delta^4} \tag{5}$$

und nach $\sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta$ integriert

$$\int_0^\pi v^2 \sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta = \frac{(3{,}2371)^2}{\delta^8}\,\frac{46}{15}\,\varrho^4. \tag{6}$$

Diesen Ausdruck müssen wir noch mit 6 multiplizieren. Der weitere Gang der Rechnung ist dem l. c. ganz analog, wir setzen nur einfach diese Potentialfunktion in die dortige Formel für die Polarisationsenergie ein. Das ϱ^4 enthaltende numerische Integral wurde dort ebenfalls berechnet. Als Resultat erhalten wir

$$U_{P_1} = -\frac{55994{,}0}{\delta^8}. \tag{7}$$

Die nach dieser Formel berechneten Polarisationsenergien und die Gesamtenergie, die wir erhalten, wenn wir l. c., Tabelle 1, statt der dort berechneten Polarisationsenergie diese Werte einsetzen, enthält die folgende Tabelle:

δ	5,9	6,0	6,1	6,2	6,3
U_{P_1}	— 0,0381	— 0,0334	— 0,0292	— 0,0257	— 0,0226
ΣU	— 0,2474	— 0,2506	— 0,2522	— **0,2527**	— 0,2520

δ	6,4	6,5	6,6	6,7	6,8
U_{P_1}	— 0,0199	— 0,0176	— 0,0156	— 0,0138	— 0,0123
ΣU	— 0,2503	— 0,2482	— 0,2448	— 0,2416	— 0,2380

Die Gitterkonstante finden wir also mit derselben Annäherung, die Gitterenergie ist um 5,6% von der gemessenen verschieden. Die Energie ändert sich aber jetzt mit wachsender Entfernung der Ionen etwas schneller, weil hier U_{P_1} mit δ^{-8} proportional ist. Diese Ungewißheit in dem analytischen Ausdruck der Polarisationsenergie hängt damit zusammen, daß man den Gang des Potentials in dem Gebiet, welches für die Berechnung der Polarisierbarkeit von Wichtigkeit ist, mit analytisch sehr verschieden aussehenden Funktionen annähern kann und darum eine gewisse Willkür in der Abhängigkeit von δ nicht zu vermeiden ist. Es handelt sich jedoch nur um ein Korrektionsglied bei der Berechnung der Gitterenergie.

Es sei noch hervorgehoben, daß die Polarisation im Kristallgitter infolge der Refraktionsverminderung der Kristalle gegenüber der der gelösten Ionen eine experimentelle Tatsache ist, und es ist auch leicht zu beweisen, daß man mit Hilfe der hier berechneten Polarisationsenergie die richtige Größenordnung der Refraktionsverminderung berechnen kann.

Der Széchenyi-Gesellschaft bin ich für die Unterstützung meiner Arbeit zu großem Danke verpflichtet.

Budapest, Institut f. theoret. Physik d. Universität, Juli 1934.

Zur Radioaktivität von Samarium.

Von **Gustav Ortner** und **Josef Schintlmeister** in Wien.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 12. Juli 1934.)

Die Untersuchung der von Samarium emittierten Strahlung mit dem Röhrenelektrometer führt zu dem Resultat, daß nur eine Gruppe von Strahlen existiert, die mit den von v. Hevesy und M. Pahl gefundenen α-Strahlen identifiziert werden kann. Protonenemission konnte ebensowenig festgestellt werden wie Neutronenemission.

Veranlaßt durch eine Mitteilung von M. Mäder[1]), daß Samarium außer der von G. v. Hevesy und M. Pahl[2]) entdeckten α-Strahlung auch eine H-Strahlung aussendet, wurden von uns Versuche in dieser Richtung mit dem Röhrenelektrometer von Ortner und Stetter[3]) unternommen. Die sehr dünne Samariumschicht (etwa 10 mg $SmCl_3$ gleichmäßig verteilt auf einem Aluminiumblech von 450 cm^2 Flächeninhalt) war auf der Innenseite des äußeren Zylinders einer zylindrischen Ionisationskammer von etwa 10 cm Durchmesser angelegt. Die Samariumchloridschicht wurde bei den endgültigen Versuchen wie bei Mäder als alkoholische Lösung auf das Aluminium aufgegossen und zu möglichst gleichmäßiger Schichtdicke eingedampft.

Während anfangs die mit dem Röhrenelektrometer gemessenen Ionenmengen eine Häufigkeitsverteilung zeigten, die auf das Vorhandensein von zwei oder drei Strahlengruppen hinzuweisen schienen, stellte sich schließlich heraus, daß diese Erscheinung hauptsächlich durch Ungleichmäßigkeiten der Schicht verursacht wurde. Mit gleichmäßigen Schichten ergab sich nämlich nur ein einziges Maximum in der Häufigkeitsverteilung, dem eine maximale Ionenmenge von 56,160 Elementarquanten entspricht. Die Ionisationskammer war mit sehr reinem Stickstoff gefüllt, um keine Sättigungskorrektion anbringen zu müssen (siehe Fig. 1). Unter der Voraussetzung, daß es sich bei dieser Gruppe um α-Teilchen handelt und daß deren relative Gesamtionisation im Stickstoff 0,98 der in Luft ist[4]), bedeutet diese Ionenmenge eine Reichweite in Luft von Normaldruck und 0° C $R_0 = 1{,}10$ cm in sehr guter Übereinstimmung mit G. v. Hevesy und Mitarbeitern (l. c.), die $R_0 = 1{,}07 \pm 0{,}04$ cm finden.

Es wurden noch besondere Versuche mit einer Doppelkammer, gleichfalls in Verbindung mit dem Röhrenelektrometer angestellt. Bei dieser

[1]) Martin Mäder, ZS. f. Phys. **88**, 601, 1934. — [2]) G. v. Hevesy u. M. Pahl, Nature **130**, 846, 1932; **131**, 434, 1933; G. v. Hevesy, M. Pahl u. R. Hosemann, ZS. f. Phys. **83**, 43, 1933. — [3]) G. Ortner u. G. Stetter, ebenda **54**, 449, 1929. — [4]) Gurney, Proc. Roy. Soc. (A) **107**, 332, 1925.

Anordnung, die von G. Stetter und J. Schintlmeister[1]) ausgearbeitet wurde, tritt jeder Strahl zuerst in eine seichte Kammer (2 mm tief), hierauf in eine tiefe Kammer (35 mm tief). Die in den beiden Ionisationskammern erzeugten Ionenmengen werden durch je ein Röhrenelektrometer photographisch registriert. Werden nun die Ausschläge in der seichten und in der tiefen Kammer als Abszisse und Ordinate aufgetragen, so entspricht jedem Strahl ein Punkt in diesem Koordinatensystem; der Bereich, in dem nur H-Strahlen vorkommen und auch vorkommen müssen, wenn

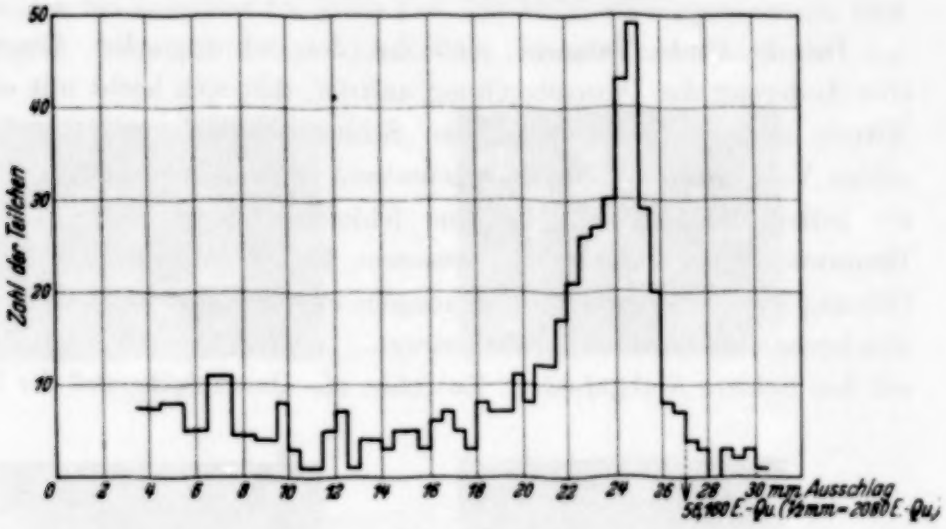


Fig. 1.

Samarium in dicker Schicht verwendet wird, ist getrennt von der Fläche, wo die den α-Strahlen entsprechenden Punkte liegen, so daß das Vorhandensein von Protonen auch neben einem großen Überschuß von α-Strahlen sichergestellt werden kann; es konnte jedoch keine Andeutung einer Protonenemission gefunden werden.

Gleichfalls mit der Doppelkammer wurde nach einer etwaigen Neutronenemission des Samariums gesucht, wobei die Samariumschicht unter Zwischenschaltung einer Al-Folie von 1,6 cm L.-Äq. mit einer etwa 0,3 mm dicken Paraffinschicht überdeckt wurde. Obwohl die Registrierdauer bis 2 Stunden betrug, konnten keine Sekundärprotonen gefunden werden.

Eine ausführliche Veröffentlichung erscheint in den Mitteilungen des Instituts für Radiumforschung in Wien.

Wien, Institut für Radiumforschung, II. Physikalisches Institut der Universität, den 6. Juli 1934.

[1]) G. Stetter u. J. Schintlmeister, Wien. Ber. **142** [2a], 427, 1933, Mitteil. d. Inst. f. Ra-Forschung, Nr. 322.

Sichtbarmachung von Schwingungen einer Quarzplatte mittels der Schlierenmethode.

Von **V. Petržílka** und **L. Zachoval** in Prag.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juli 1934.)

Die Änderung der optischen Eigenschaften, welche bei einer Quarzplatte durch die Schwingungen verursacht wird, kann man mittels der Toeplerschen Schlierenmethode sehr einfach beobachten..

Die bekannte Tatsache, daß bei den schwingenden Quarzplatten eine Änderung der Doppelbrechung auftritt, läßt sich leicht mit einfachen Mitteln mittels der Toeplerschen Schlierenmethode zeigen. Die dazu nötige Versuchsanordnung ist schematisch in der Fig. 1 dargestellt. P ist ein helleuchtender Punkt, L_1 eine fehlerfreie Sammellinse von großer Brennweite und Öffnung (in unserem Falle: Brennweite $F = 81$ cm, Öffnung 7 cm), welche die von P ausgehenden und durch die Quarzplatte Q durchgehenden Strahlen in R vereinigt. Durch L_2 wird die Quarzplatte Q auf den Schirm S abgebildet. Zwischen die Quarzplatte und die Linse L_2

Fig. 1.

bringt man eine undurchsichtige Scheidewand B, welche man in der durch den Pfeil angedeuteten Richtung genau gegen den Punkt R ganz fein verschiebt, bis das ganze Gesichtsfeld auf dem Schirm S plötzlich und gleichmäßig dunkel wird. Das gelingt aber nur in dem Falle, daß in der Quarzplatte keine Ungleichmäßigkeiten vorhanden sind; sonst läßt die Toeplersche Methode z. B. die Unhomogenitäten der Materie gerade aus den sogenannten „Schlieren", die auf dem Schirm erscheinen, erkennen. Versetzt man also die Quarzplatte Q auf elektrischem Wege in Schwingungen, so äußert sich die Änderung der optischen Eigenschaften der Platte durch helle Zeichnungen auf dunklem Grunde.

Die Versuche wurden mit derselben Quarzplatte, die in einer früheren Arbeit[1]) benutzt wurde, durchgeführt; diese Platte ist so geschliffen, daß zwei Flächen senkrecht zur elektrischen, zwei senkrecht zur

[1]) V. Petržílka, Ann. d. Phys. **11**, 623, 1931.

optischen und zwei senkrecht zur mechanischen Achse stehen. Die Quarzplatte wurde zwischen zwei Elektroden gelegt, die parallel zum Schwingungskreis eines kleinen selbsterregten Senders (mit der Röhre Telefunken RE 134) geschaltet wurden; durch die Frequenzänderung des Senders wurde die Quarzplatte in Schwingungen versetzt.

Die Fig. 2 und 3 zeigen die entstehenden Bilder, wenn die Belegungen senkrecht zur elektrischen Achse stehen, und die Lichtstrahlen in der Richtung der optischen Achse durch die Quarzplatte verlaufen. Beide Figuren waren bei derselben Frequenz $f = 552000$ Hertz aufgenommen, und zwar: Fig. 2, wenn die scharfe Kante der Scheidewand B parallel zur

Fig. 2.

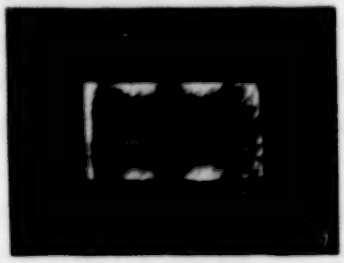


Fig. 3.

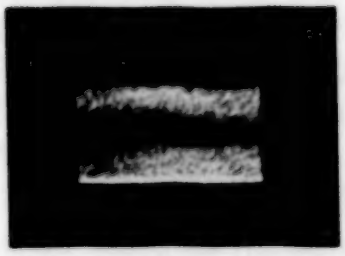


Fig. 4.

Fig. 5.

Kante ab der Quarzplatte war, Fig. 3, wenn sie parallel zur Kante bc stand. Bei dem Durchgang der Lichtstrahlen in der Richtung der mechanischen Achse, bekommt man dieselben Bilder. Mit der entsprechenden Fig. 4 der zitierten Arbeit sieht man vorläufig keinen näheren Zusammenhang. Die Empfindlichkeit der Schlierenmethode ist so groß, daß sie auch alle Ungleichmäßigkeiten, die beim Polieren der Platte noch geblieben sind, sichtbar macht, wodurch die Bilder ein wenig gestört sind. Wenn man aber diese Bilder mit bloßem Auge auf dem Schirm beobachtet, so ist diese Struktur gar nicht bemerkbar. In der Fig. 4 ist die Grundschwingung der sogenannten Longitudinalschwingungen ($f = 493000$ Hertz) dargestellt. Die Belegungen waren senkrecht zur elektrischen Achse, die Kante der Scheidewand stand parallel zur Kante ab der Quarzplatte. Das Bild bleibt

dasselbe, unabhängig davon, ob man in der Richtung der optischen oder mechanischen Achse beobachtet.

Zum Vergleich wurde noch die Grundschwingung der sogenannten Transversalschwingungen bei der Frequenz $f = 291000$ Hertz und mit den Belegungen senkrecht zur mechanischen Achse aufgenommen. Das entsprechende Bild bei der Beobachtung in der Richtung der optischen Achse und mit der Kante der Scheidewand, parallel zur Kante *bc*, zeigt Fig. 5; in der Richtung der elektrischen Achse waren bei dieser Frequenz keine Änderungen der optischen Eigenschaften beobachtet.

Auch bei diesen beiden Schwingungen zeigen sich ganz andere Bilder, wenn die Kante der Scheidewand gegen die ursprüngliche Stellung um 90° gedreht wird: bei der Frequenz $f = 493000$ Hertz erscheinen bei den Kanten *bc* und *ad* zwei helle Keile, deren Scheitel gegen den Mittelpunkt des Bildes gerichtet sind, bei der Frequenz $f = 291000$ Hertz zwei helle Streifen, die parallel zur Kante *ad* verlaufen. Mit den zur Verfügung stehenden Mitteln ließen sich aber beide Bilder nicht ganz kontrast ausbilden, so daß auf ihre Wiedergabe verzichtet wurde.

Durch diese Bilder wird wieder klargestellt, daß die Änderung der optischen Eigenschaften schwingender Quarzplatten von den geraden Potenzen der elektrischen bzw. mechanischen Spannungskomponenten abhängen muß. Der Vergleich der Staubfiguren, der im polarisierten Lichte und der mit dieser Methode aufgenommenen Bilder wird hoffentlich erlauben, den Zusammenhang zwischen der Schwingungsart und dem optischen Verhalten einer Quarzplatte festzustellen.

Herrn Prof. Dr. August Žáček möchten wir an dieser Stelle für die freundliche Überlassung der experimentellen Hilfsmittel zu dieser Arbeit wärmstens danken.

Prag, II. Physikalisches Institut der Karls-Universität.

Weitere Versuche zur Isotopentrennung.

Reindarstellung des schweren Wasserstoffs durch Diffusion.

Von **H. Harmsen**, **G. Hertz** und **W. Schütze** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Juni 1934.)

Die Leistungsfähigkeit der früher beschriebenen Apparatur zur Trennung von gasförmigen Isotopengemischen ist durch Verdoppelung der Zahl der Trennungsglieder sowie durch Benutzung größerer Pumpen bei einem Teil der Trennungsglieder so weit erhöht worden, daß bereits durch einmalige Anwendung des Verfahrens aus normalem Neon das Isotop 22 praktisch rein hergestellt werden kann. Auch das schwere Wasserstoffisotop läßt sich mit Hilfe der Apparatur in großer Reinheit darstellen. Ausgehend von einem Wasserstoff, welcher etwa $1‰$ des schweren Isotops enthält, ergibt sich in 8 Stunden 1 cm³ spektralreiner schwerer Wasserstoff von Atmosphärendruck.

In zwei früheren Arbeiten[1]) ist ein Verfahren zur Trennung von gasförmigen Isotopengemischen beschrieben worden, welches bisher die vollständige Trennung der Neonisotopen 20 und 22 ermöglicht hat. Wir beabsichtigen, das Verfahren zur Abtrennung der seltenen Isotopen von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff zu benutzen, um die genaue Bestimmung ihres Atomgewichtes sowie die der Feinstruktur ihrer Spektrallinien zu ermöglichen[2]). Wegen der sehr geringen Konzentration, in welcher diese Isotopen in den normalen Elementen vorhanden sind, würde bei unserer bisherigen aus 24 Trennungsgliedern bestehenden Apparatur jedoch eine mehrfache Anwendung des Verfahrens und damit ein großer Zeitaufwand notwendig gewesen sein. Es schien uns daher zweckmäßiger, die Leistungsfähigkeit der Apparatur durch Erhöhung der Zahl der Trennungsglieder noch zu steigern und außerdem bei der Konstruktion der neu hinzugefügten Trennungsglieder der Tatsache Rechnung zu tragen, daß in den hauptsächlich interessierenden Fällen C^{13}, N^{15} und O^{18} es stets das schwerere Isotop ist, welches in sehr geringer Menge vorhanden ist.

Die Zahl der Trennungsglieder wurde verdoppelt, so daß die Apparatur jetzt 48 Trennungsglieder enthält. Da die alte Apparatur für die Neonisotopen 20 und 22 eine Vergrößerung des Konzentrationsverhältnisses um den Faktor 40 ergab, so war für die neue ein Faktor 1600 zu erwarten. Genau gemessen haben wir den tatsächlich erreichten Faktor nicht. Durch einen Versuch mit Neon wurde jedoch festgestellt, daß die Apparatur

[1]) G. Hertz, ZS. f. Phys. **79**, 108, 1932; H. Harmsen, ebenda **82**, 589, 1933. — [2]) Inzwischen ist es durch Anwendung des Verfahrens auf Methan gelungen, eine kleine Menge dieses Gases zu erhalten, welche, wie die massenspektrographische Untersuchung zeigte, mindestens 10% C^{13} enthielt.

tatsächlich aus normalem Neon bei einmaliger Anwendung des Verfahrens das Neon 22 so rein liefert, daß das Neon 20 spektroskopisch nicht mehr zu erkennen war. Da mit der benutzten spektroskopischen Einrichtung ein Gehalt von 5% Neon 20 mit Sicherheit noch hätte erkannt werden können, so ist der erreichte Trennungsgrad jedenfalls größer als 500. Nach den früher mit der kleinen Apparatur gemachten Erfahrungen ist anzunehmen, daß er tatsächlich wesentlich größer ist und dem zu erwartenden Wert von 1600 nahe kommt.

Außer dem im Endzustande zu erreichenden Trennungsgrad kommt es aber sehr wesentlich auf die Geschwindigkeit an, mit welcher das schwere Isotop durch die Apparatur hindurchtransportiert wird, da hierdurch die zur Durchführung der Trennung notwendige Zeitdauer bestimmt ist. Der Anfangswert dieser Transportgeschwindigkeit ist, wie aus Gleichung (2) der Arbeit von G. Hertz hervorgeht, proportional

$$c_0 n_0 [f^n + (1 - f)^n - 1].$$

Hierin bedeutet c_0 die Konzentration, in welcher das schwere Isotop zu Anfang vorhanden ist, n_0 ist proportional der in der Zeiteinheit durch die Tonrohre des Trennungsgliedes hindurchdiffundierenden und durch die Pumpe geförderten Gasmenge, μ ist gleich der Wurzel aus dem Verhältnis der Molekulargewichte der zu trennenden Gase, und f ist eine Zahl, welche sich auf die Längenverhältnisse der zu dem Trennungsgliede gehörigen Tonrohre bezieht. Bezüglich ihrer Bedeutung sei auf die Arbeit von G. Hertz verwiesen. Will man bei gegebenem kleinen Werte von c_0 die Transportgeschwindigkeit vergrößern, so kann man zunächst n_0 steigern. Der einfachste Weg hierzu ist, daß man statt eines einzelnen Tonrohres mehrere parallelgeschaltete Rohre benutzt. Notwendig ist dabei, daß man gleichzeitig die Leistung der Pumpe so weit steigert, daß sie trotz der vergrößerten pro Sekunde hindurchtretenden Gasmenge den Druck in dem Raume, in welchen das Gas durch die Rohre hineindiffundiert, genügend niedrig hält. Wir haben dementsprechend in den ersten sechs Trennungsgliedern an demjenigen Ende der Apparatur, an welchem die Konzentration des schweren Isotops dauernd sehr klein ist, die einfachen Tonrohre durch je vier parallelgeschaltete Rohre ersetzt, welche zusammen in einem gemeinsamen äußeren Glasrohre untergebracht sind, in welchem durch die Pumpe das Vakuum aufrechterhalten wird. Da die für die anderen Trennungsglieder benutzten kleinen Quecksilberdampfstrahlpumpen hier nicht ausreichen würden, sind für diese ersten sechs Trennungsglieder dreistufige Pumpen (Modell IV der Firma Hanff & Buest) eingebaut worden. Ferner kann man die Transportgeschwindigkeit, allerdings auf Kosten des Tren-

nungsgrades[1]), dadurch erhöhen, daß man an demjenigen Ende der Apparatur, an welchem die Konzentration c sehr klein ist, die Trennungsglieder so baut, daß sich ein größerer Wert von f ergibt. Dementsprechend wurden die Längen der Tonrohre so gewählt, daß sich für die ersten sechs Trennungsglieder der Reihe nach folgende Werte für die Zahl f ergaben: $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{12}$. Die nächsten sechs Glieder sind Glieder mit $f = \frac{1}{6}$, und die übrigen 36 solche mit $f = 0$. Beide sind genau dieselben wie diejenigen, aus denen die von H. Harmsen[2]) beschriebene Apparatur zusammengesetzt war. Für die

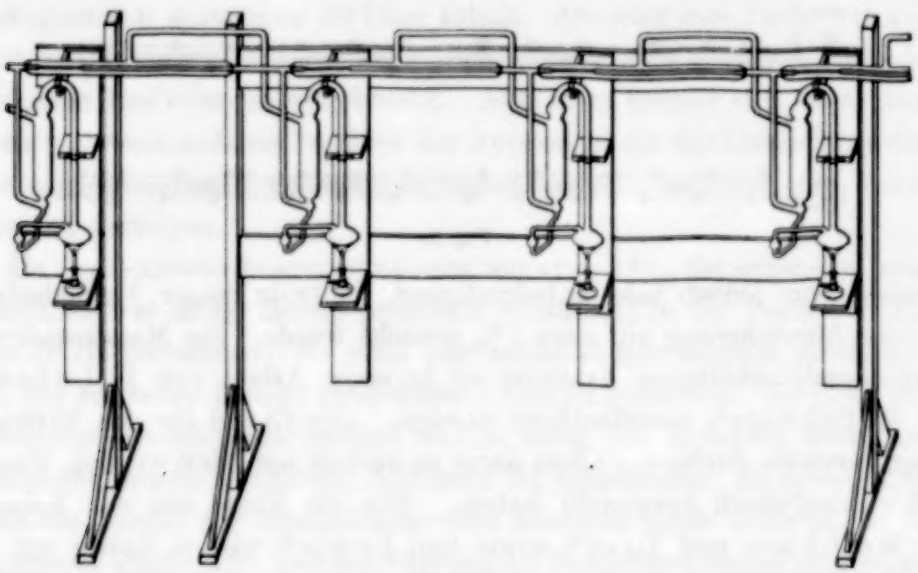


Fig. 1.

Wahl der bei den ersten sechs Trennungsgliedern von Glied zu Glied veränderlichen Werte der Größe f war die Absicht maßgebend, die Abmessungen der Trennungsglieder den an den betreffenden Stellen zu erwartenden Konzentrationen anzupassen.

Ebenso wie früher wird die ganze Apparatur durch die an Holzgestellen befestigten Pumpen getragen. Es sind acht Gestelle von je 2 m Länge aufgestellt worden, von denen jedes an jeder Seite drei Pumpen trägt. In Fig. 1 ist ein solches Gestell dargestellt, jedoch sind nur die auf der dem Beschauer zugewandten Seite befindlichen Pumpen und Rohre eingezeichnet. Die acht Gestelle sind in der in Fig. 2 dargestellten Weise aufgestellt, so daß die gesamte, 48 Trennungsglieder umfassende Apparatur in einer zweimal hin und her laufenden Reihe angeordnet ist. Auf diese Weise liegen die beiden Enden der Apparatur nahe zusammen. Ein quer vor dem Ende aufgestelltes größeres Holzgestell trägt die Endvolumina, zwei Pumpen zum Evakuieren der Apparatur, sowie eine Töpler-Pumpe

[1]) Vgl. G. Hertz, l. c. S. 120. — [2]) H. Harmsen, l. c. S. 602.

zur Kompression der gewonnenen Fraktionen. An diesem Gestell waren bei den weiter unten zu beschreibenden Versuchen mit Wasserstoff auch die Einrichtungen zur Erzeugung und Reinigung des Wasserstoffs angebracht. Wie schon bei der früheren Apparatur sorgte eine automatische Sicherungsanlage für das Absperren von Gas und Wasser im Falle einer Störung.

Mit Versuchen zur Abtrennung des von H. C. Urey entdeckten Wasserstoffisotops[1]) mit dem Atomgewicht 2 haben wir bereits im Jahre 1932 begonnen. Das Ergebnis dieser ersten, mit der alten Apparatur angestellten

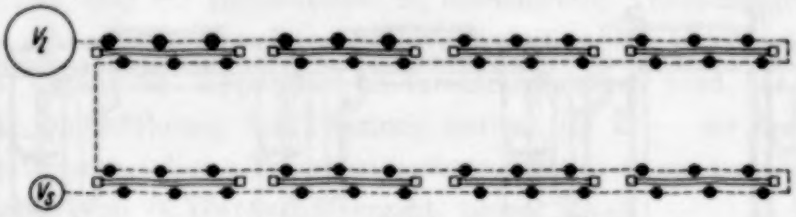


Fig. 2.

Versuche war jedoch sehr unbefriedigend, da trotz langer Versuchsdauer nur eine Anreicherung auf etwa 1% erreicht wurde. Ein Massenspektrum einer damals erhaltenen Fraktion ist in einer Arbeit von H. Lukanow und W. Schütze[2]) veröffentlicht worden. Der Grund für das Mißlingen dieser Versuche dürfte vor allem darin zu suchen sein, daß wir den Wasserstoff elektrolytisch hergestellt haben. Wie wir heute aus den Arbeiten von Washburn und Urey[3]) sowie von Lewis[4]) wissen, haben wir uns damit als Ausgangsmaterial einen Wasserstoff hergestellt, welcher möglichst wenig von dem gesuchten Isotop enthielt.

Bei den neuerdings wieder aufgenommenen Versuchen, über welche hier berichtet werden soll, haben wir als Ausgangsmaterial eine Kalilauge verwendet, welche längere Zeit in einer technischen Wasserstofferzeugungsanlage als Elektrolyt benutzt worden war[5]). Aus dieser Lauge wurde durch Einleiten von Kohlensäure und Abdestillieren zunächst Wasser hergestellt. Eine Messung der Dichte dieses Wassers ergab, daß es etwa $1^0/_{00}$ schweres Wasser enthielt. Zur Darstellung des gasförmigen Wasserstoffs aus diesem Wasser wurde die Reduktion von Wasserdampf durch Magnesium benutzt. In einem vertikal angeordneten Glasrohr von 5 cm Durchmesser und 60 cm Länge war ein mit Magnesiumspänen gefülltes und an beiden Enden durch

[1]) H. C. Urey, F. G. Brickwedde u. G. M. Murphy, Phys. Rev. **40**, 1, 1932. — [2]) H. Lukanow u. W. Schütze, ZS. f. Phys. **82**, 610, 1933. — [3]) E. W. Washburn u. H. C. Urey, Proc. Nat. Acad. **18**, 496, 1932. — [4]) G. N. Lewis, Journ. Amer. Chem. Soc. **55**, 1297, 1933. — [5]) Für die Überlassung der Elektrolytflüssigkeit sagen wir den Harburger Ölwerken Brinckmann & Mergell unseren besten Dank.

Drahtnetz verschlossenes Eisenrohr von 3 cm Durchmesser, 30 cm Länge und etwa 1 mm Wandstärke aufgehängt. Das zu zersetzende Wasser wurde im Vakuum in das Glasrohr hineindestilliert und das Eisenrohr von außen durch eine Hochfrequenzspule erhitzt. Der entwickelte Wasserstoff wurde durch flüssige Luft von Wasserdampf und anderen kondensierbaren Verunreinigungen befreit und durch ein elektrisch geheiztes Palladiumrohr in die Apparatur eingelassen.

Als Endvolumen am leichten[1]) Ende der Apparatur dienten vier Glaskugeln von zusammen 20 Liter Inhalt. Am schweren Ende war außer einem mit flüssiger Luft zu kühlenden Rohr mit Absorptionskohle kein besonderes Endvolumen angebracht. Außerdem befand sich hier, ebenso wie an mehreren anderen Punkten der Apparatur, ein Spektralrohr, welches es ermöglichte, den Trennungsvorgang durch Beobachtung der Balmer-Linien zu verfolgen.

Da das benutzte Ausgangsmaterial nur etwa $1\,^0/_{00}$ des schweren Isotops enthielt, so war dieses Isotop praktisch vollständig in der Form von Molekülen H^1H^2 vorhanden. Es wäre also zunächst nur möglich gewesen, ein 50% des schweren Isotops enthaltendes Gas zu gewinnen. Zu einer Reindarstellung des schweren Isotops war es nötig, die Moleküle umzubauen, um eine genügende Menge von Molekülen H_2^2 herzustellen. Zu diesem Zweck wurde ein Viertel der Gesamtlänge vom schweren Ende entfernt ein Entladungsrohr angebracht, welches während des Betriebes dauernd eingeschaltet blieb. Auf diese Weise konnte damit gerechnet werden, daß an dieser Stelle stets die Konzentrationen der drei Arten von Molekülen, H_2^1, H^1H^2 und H_2^2, den vorhandenen Atomkonzentrationen gemäß den Wahrscheinlichkeitsgesetzen entsprächen. Die hierbei gebildeten Moleküle H_2^1 wandern zum leichten Ende ab, während H_2^2 sich am schweren Ende sammelt.

Schwierigkeiten ergaben sich zunächst durch die Anwesenheit von Verunreinigungen. Wegen ihres größeren Molekulargewichtes werden sie sämtlich zusammen mit dem schweren Isotop am schweren Ende der Apparatur gesammelt. Das Anbringen eines durch flüssige Luft gekühlten Rohres genügt nicht, vielmehr mußte Kohle in flüssiger Luft zur Entfernung der Verunreinigungen benutzt werden. Hierbei ergab sich aber der Übelstand, daß die Kohle eine zu große Menge Wasserstoff aufnahm. Dies konnte dadurch vermieden werden, daß außer dem Wasserstoff eine geringe Menge Neon der Apparatur zugeführt wurde, und zwar so viel,

[1]) Der Kürze des Ausdrucks wegen ist im folgenden dasjenige Ende der Apparatur, an welchem sich die leichtere Fraktion sammelt, als das „leichte", das andere als das „schwere" Ende bezeichnet.

daß es gerade genügte, um etwa sechs Trennungsglieder am schweren Ende zu füllen. Infolge des großen Unterschiedes im Molekulargewicht ist die Trennung von Neon und Wasserstoff äußerst scharf, so daß sich der Übergang von reinem Neon zu reinem Wasserstoff im Gleichgewichtszustande nur über zwei bis drei Trennungsglieder erstreckt. Es ergibt sich nunmehr eine Verteilung der verschiedenen in der Apparatur vorhandenen Gase, wie sie in Fig. 3 dargestellt ist[1]). Die in Wirklichkeit von Trennungsglied zu Trennungsglied sprungweise veränderlichen Konzentrationen der einzelnen Komponenten sind darin schematisch in ihrer Abhängigkeit vom Abstande vom schweren Ende der Apparatur dargestellt. Durch das Neon wird der Wasserstoff von der am linken (schweren) Ende befindlichen Kohle getrennt. Die Verunreinigungen wandern wegen ihres großen Molekulargewichtes durch das Neon hindurch und werden in der Kohle absorbiert. Der scharfe Übergang vom Neon zum Wasserstoff läßt sich gut beobachten, indem man von außen durch einen kleinen Hochfrequenzapparat das Gas in der Apparatur zum Leuchten bringt. Die Verteilung der Wasserstoffmoleküle verschiedener Isotopenzusammensetzung läßt sich nicht genau beobachten und ist in der Figur nur qualitativ eingetragen. *E* ist die Stelle, an welcher sich das zur Umbildung der Moleküle dienende Entladungsrohr befindet.

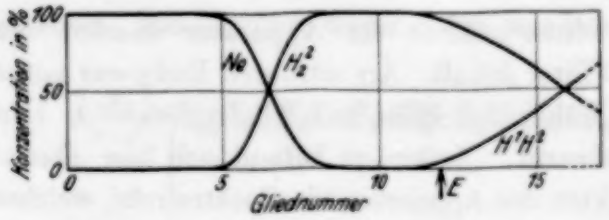


Fig. 3.

Wegen der geringen Konzentration des schweren Isotops im Ausgangsmaterial muß das Gas im Endvolumen am leichten Ende von Zeit zu Zeit erneuert werden. Dies geschah alle 4 Stunden. Nach etwa 20 Stunden Betriebsdauer hatte sich dann der in Fig. 3 dargestellte Zustand eingestellt. Mit Hilfe einer Töpler-Pumpe konnte nunmehr zunächst das Neon und dann der schwere Wasserstoff am schweren Ende abgepumpt werden. Hierauf wurde das Neon, welches natürlich auch eine gewisse Menge schweren Wasserstoff enthielt, wieder in die Apparatur zurückgepumpt. Bei Versuchen, bei denen es darauf ankam, den schweren Wasserstoff völlig frei von Neon zu erhalten, wurde er durch ein elektrisch geheiztes Palladiumrohr hindurch abgepumpt.

[1]) Die Figur stellt die Verteilung nur für etwa ein Drittel der Gesamtlänge der Apparatur am schweren Ende dar. Im übrigen Teil vollzieht sich der Übergang von H^1H^2 zu H_2^1.

Wie schon gesagt, dauerte es vom Betriebsbeginn an etwa 20 Stunden, bis zum ersten Male schwerer Wasserstoff gewonnen werden konnte. Nachdem die Apparatur aber erst einmal im Gange und ein großer Teil von ihr bereits schweren Wasserstoff in höherer Konzentration enthielt, konnte schon nach einigen Stunden wieder abgefüllt werden. Durchschnittlich ergab sich in 8 Stunden 1 cm³ reiner schwerer Wasserstoff von Atmosphärendruck.

Fig. 4.

Der erhaltene schwere Wasserstoff wurde spektroskopisch und massenspektroskopisch untersucht. Bei der Füllung von Spektralröhren war es notwendig, den in der Wasserhaut des Glases und in den Elektroden enthaltenen normalen Wasserstoff möglichst vollständig zu entfernen bzw. durch schweren Wasserstoff zu ersetzen. Hierzu wurden die aus Nickel bestehenden Elektroden zunächst im Hochvakuum durch Hochfrequenzheizung ausgeglüht. Dann wurde das Rohr längere Zeit mit mehrfach erneuertem schwerem Wasserstoff betrieben. Der zur Spülung benutzte schwere Wasserstoff wurde am leichten Ende wieder in die Apparatur hineingepumpt, so daß er nicht verlorenging. Fig. 4 zeigt eine mit einem kleinen Gitter[1]) gemachte

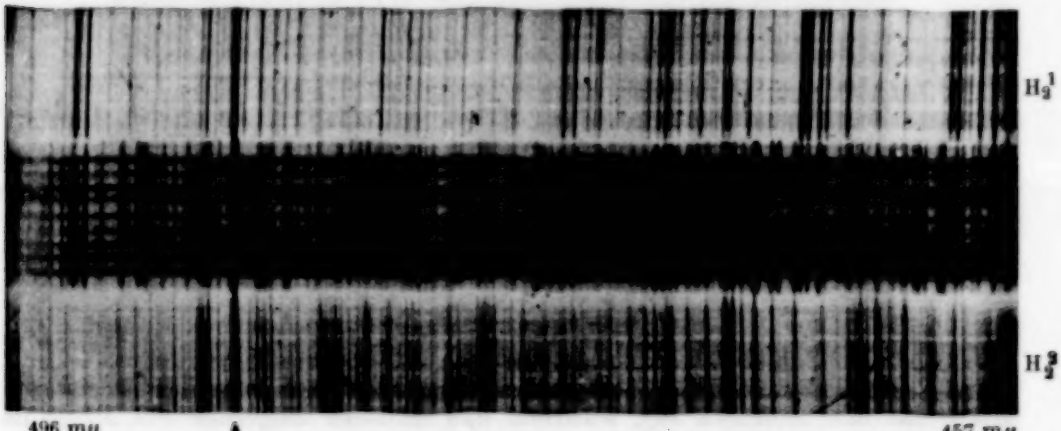


Fig. 5.

Aufnahme von H_α im Spektrum von zwei Entladungsröhren, von denen die eine mit H_2^1, die andere mit H_2^2 gefüllt war. Bei der Aufnahme

[1]) Für die leihweise Überlassung des Gitters sind wir der Osram-Gesellschaft zu großem Danke verpflichtet.

von H_2^1 war das obere, bei H_2^2 das untere Drittel der Platte abgedeckt. Fig. 5 zeigt einen mit einem Prismenapparat aufgenommenen Ausschnitt aus dem Viellinienspektrum von Wasserstoff verschiedener Zusammensetzung, und zwar sind hier die Kapillaren von drei Spektralröhren übereinander auf den Spalt eines Prismenspektrographen abgebildet worden,

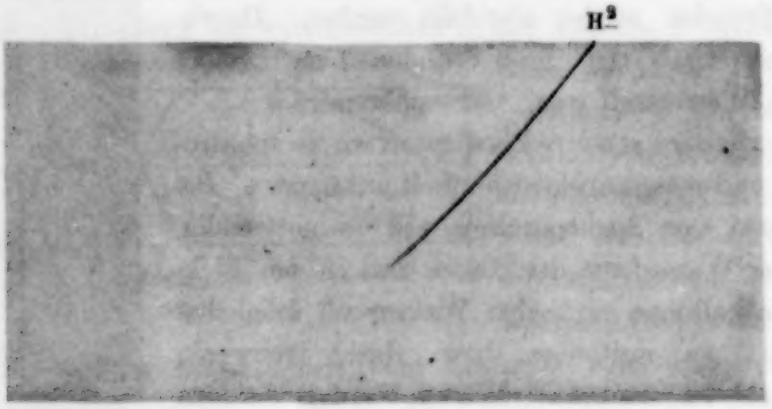


Fig. 6.

von denen das eine normalen Wasserstoff, das zweite ein aus gleichen Teilen beider Isotope bestehendes Gemisch und das dritte reinen schweren Wasserstoff enthielt. Daher zeigt das erste Spektrum das des Moleküls H_2^1, das

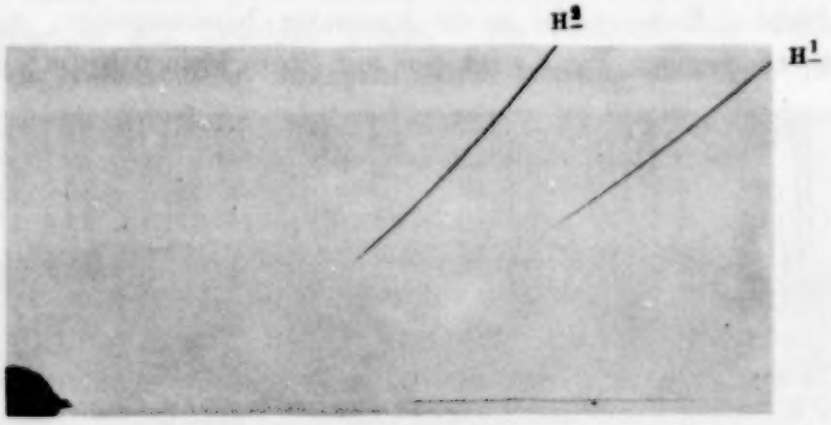


Fig. 7.

dritte das des Moleküls H_2^2, während das mittlere dasjenige des Moleküls H^1H^2 zusammen mit H_2^1 und H_2^2 darstellt.

Während im optischen Spektrum der mit dem abgetrennten schweren Wasserstoff gefüllten Spektralröhren der normale Wasserstoff nicht zu erkennen war, war es bei den massenspektroskopischen Aufnahmen nicht möglich, den normalen Wasserstoff vollständig zu entfernen. Dies ist nicht verwunderlich, da die Metallteile des Massenspektrographen nicht so gut

entgast werden konnten wie die Elektroden eines Spektralrohres. Immerhin gelang es durch längeres Betreiben mit Helium und daran anschließend mit mehrfach erneuertem schwerem Wasserstoff den in den Metallteilen enthaltenen gewöhnlichen Wasserstoff so weitgehend zu entfernen bzw. durch schweren Wasserstoff zu ersetzen, daß Massenspektra erhalten wurden, auf denen der gewöhnliche Wasserstoff nur noch schwach angedeutet war. Als Beispiel zeigt Fig. 6 ein mit negativen Ionen[1]) aufgenommenes Massenspektrogramm von reinem, schwerem Wasserstoff, Fig. 7 zeigt zum Vergleich ein solches von einem Gemisch der beiden Isotopen.

Wenn auch für die praktische Herstellung von schwerem Wasserstoff die Methode der Elektrolyse zweifellos vorzuziehen ist, so dürfte die Diffusionsmethode in besonderen Fällen doch mit Vorteil anzuwenden sein. Wenn es sich zum Beispiel darum handelt, aus einem bereits stark angereicherten Gemisch den schweren Wasserstoff in äußerster Reinheit herzustellen, so ist das schon mit einer verhältnismäßig geringen Zahl von Trennungsgliedern möglich. Auch die Herstellung eines Wasserstoffs von der Zusammensetzung H^1H^2 sollte grundsätzlich mit Hilfe der Diffusionsmethode möglich sein. Nach Beendigung der gegenwärtig im Gange befindlichen Versuche mit Methan soll die Darstellung von H^1H^2 versucht werden. Ob sie möglich sein wird, wird davon abhängen, ob die Dissoziation der Wasserstoffmoleküle trotz der in den Pumpen stets auftretenden elektrischen Entladungen genügend klein ist, so daß keine störende Umsetzung der verschiedenen Molekülarten in der Apparatur stattfindet.

Zu großem Danke sind wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft verpflichtet, welche die Durchführung der beschriebenen Versuche durch Bereitstellung von Mitteln und Bewilligung eines Forschungsstipendiums ermöglicht hat.

Berlin, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

[1]) Vgl. H. Lukanow u. W. Schütze, l. c. S. 618.

Eine Untersuchung über die Bandenspektra des Aluminiumhydrides und Aluminiumdeutrides.

Von **W. Holst** und **E. Hulthén** in Stockholm.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Juni 1934.)

Die Bandenspektra von AlH/AlD wurden genauer untersucht mit Rücksicht auf den Isotopieeffekt der Rotations- und Kernschwingungsterme. Die erhaltenen Abweichungen von dem aus den Atomgewichten berechneten Massenverhältnis der Wasserstoffisotopen wurde auf verschiedene Weise gedeutet, wobei besondere Rücksicht auf die Wechselwirkung zwischen Elektron- und Kernbewegung genommen wurde.

Die Entdeckung des schweren Wasserstoffisotops, Deuterium (D) genannt, ist von großem Interesse bei den Untersuchungen über die Bandenspektra der zweiatomigen Hydride (MH). Der große Unterschied der reduzierten Masse $\left(\mu_{MH} = \frac{MH}{M+H},\ \mu_{MD} = \frac{MD}{M+D}\right)$ der Isotopmoleküle erlaubt nämlich eine Prüfung der Formeln für den spektroskopischen Isotopieeffekt von einem weit größeren Umfang, als es bei früheren Untersuchungen dieser Art der Fall war. Derartige Versuche sind schon vorhanden in dem ultraroten Kernschwingungsspektrum von HCl/DCl[1]), in den $^1\Pi - {}^1\Delta$-Übergängen der NH/ND-Banden[2]), sowohl in dem $^1\Pi - {}^1\Sigma$-Übergange in dem kurzwelligen Spektrum[3]) als auch in den Fulcher-Banden[4]) von HH/DH/DD. In allen diesen Untersuchungen, Elektronenterme von Singulettstruktur umfassend, wurde innerhalb der Fehlergrenzen der Messungsgenauigkeit gefunden, daß die Kernschwingungs- und Rotationskonstanten der Isotopmoleküle in dem nach der Theorie gegebenen Verhältnis zueinander stehen. Die Untersuchungen über den Wasserstoff zeigten aber ungewöhnlich große Isotopieeffekte der Elektronenfrequenz (2,6 cm^{-1} für die Fulcher-Banden und sogar 135 cm^{-1} für das kurzwellige Spektrum).

1. Seit etwa einem Jahre sind im hiesigen Institut Untersuchungen über die Spektren der Metalldeutriden ausgeführt, wobei in erster Hand als Ziel gedacht war, genaue Bestimmungen über das Atomgewicht des neuen Wasserstoffisotops auszuführen, was gleichzeitig eine eingehende Kontrolle der Formeln für den Isotopeffekt der Rotation und Kernschwingungen mit

---

[1]) J. D. Hardy, E. F. Barker u. D. M. Dennison, Phys. Rev. **42**, 279, 1932. — [2]) G. H. Dicke u. R. W. Blue, Phys. Rev. **45**, 395, 1934. — [3]) C. R. Jeppesen, Phys. Rev. **45**, 480, 1934. — [4]) G. H. Dicke u. R. W. Blue, Nature **133**, 611, 1934.

sich führen würde. Mit Rücksicht auf die komplizierten Verhältnisse, die bei der Spin- und Λ-Entkopplung auftreten, wurde hierbei die Untersuchung auf $^1\Sigma$-Terme ($\Lambda = 0$, $\Sigma = 0$) eingeschränkt, wobei unter diesen Termen diejenigen mit regulärem Kernschwingungsverlauf und großen Dissoziationswerten vorgezogen wurden. Nur unter diesen Verhältnissen können wir nämlich auf genaue Bestimmungen für die sich auf die Gleichsgewichtslage beziehenden und für den Massenvergleich ausschlaggebenden Größen ω_e und B_e hoffen. Als in dieser Hinsicht passende Terme wurde $^1\Sigma$ in dem $^1\Pi - {}^1\Sigma$-System des AlH/AlD, in den $^1\Sigma - {}^1\Sigma$-Übergängen von AgH/AgD und BiH/BiD ausgewählt.

Unsere vorläufigen Ergebnisse für AlH/AlD[1]) geben aber ein Massenverhältnis $\left(\varrho^2 = \frac{\mu(\mathrm{AlH})}{\mu(\mathrm{AlD})}\right)$, welches etwas von dem Werte, der aus den bekannten Atomgewichten für Al, H und D zu berechnen ist, abweicht. So wurde der Wert $\varrho^2 = 0{,}51889$ erhalten, während der berechnete Wert 0,51848 ist. Dabei waren zwei Möglichkeiten für die Deutung dieses Verhaltens denkbar. Entweder beruht die Abweichung auf einer kleinen Verschiedenheit in dem Kernabstand der Isotopmoleküle und in der Kraftwirkung zwischen den Kernen, oder es mußte Bainbridges massenspektroskopische Bestimmung des Atomgewichtes von Deuterium fehlerhaft sein (2,0113 anstatt 2,0136). Die letztere Deutung schien uns weniger wahrscheinlich, während die erstere einer kleinen Kontraktion des Kernabstandes (r_e) bei AlD im Verhältnis zu AlH von der Größe von $6 \cdot 10^{-12}$ cm, der einer Steigerung der bei den Kernschwingungen wirksamen Direktionskräfte um $0{,}40^0/_{00}$ folgt, entsprechen würde. Von dem allgemeinen Ausdruck für die Energie eines zweiatomigen Moleküls ausgehend, konnte Kronig[2]) kürzlich zeigen, daß ein Effekt von dieser Größe entstehen muß, wenn auf die Wechselwirkung zweiter Ordnung zwischen der Bewegung von Elektron und Kern Rücksicht genommen wird. Der von Kronig berechnete Effekt beruht auf dem Vorhandensein eines resultierenden Bahnimpulsmomentes (L) des Elektronsystems, und er zieht hieraus die Schlußfolgerung, daß genaue bandenspektroskopische Bestimmungen der Massenverhältnisse in Isotopmolekülen nur auf solche Elektronenterme beschränkt werden sollen, für welche das oben genannte Bahnimpulsmoment (L) Null ist. Bei AlH nimmt man einen Wert von $L = 2$ an, was dem niedrigsten ^1D-Zustand von Silicium entspricht. Als eine Stütze für seine Ansicht gibt Kronig

[1]) W. Holst u. E. Hulthén, Nature **133**, 496, 1934. — [2]) R. de L. Kronig, Physica **1**, 617, 1934.

die Ergebnisse für die Untersuchungen über HCl/DCl an[1]), für welche wahrscheinlich $L = 0$ ist und die einen mit den Bainbridgeschen Messungen übereinstimmenden Wert für das Atomgewicht des schweren Wasserstoffisotops liefern.

Eine andere Erklärung des bei AlH/AlD gefundenen Effektes ist von uns schon veröffentlicht[2]). Bei den Metallhydriden, wo der Schwerpunkt des Moleküls in der Nähe des schweren Metallkerns liegt, entsteht ein zu berücksichtigender Beitrag des effektiven Trägheitsmomentes, welcher von dem Elektronensystem herrührt. Das Trägheitsmoment des Moleküls kann also in folgender Weise ausgedrückt werden:

$$I = \mu r^2 + i_e,$$

wo μ die reduzierte Masse wie vorher ist und i_e dem Trägheitsmoment der Elektronen des Metallatoms, auf eine Rotationsachse durch den Kern bezogen, sehr nahe entspricht. Diese Annahme setzt voraus, daß die Elektronen an der Molekülrotation teilnehmen. Jedenfalls muß auf einen solchen Effekt Rücksicht genommen werden, da der Wasserstoffkern tief in der molekularen Elektronenwolke eingebettet ist. Natürlicherweise kann dabei bezweifelt werden, ob die inneren K- und L-Elektronen bei Al gänzlich an der Rotation teilnehmen, weshalb eine gewisse Unsicherheit in der Schätzung der Größe i_e entstehen muß. Bei Al haben wir i_e unter Verwendung der Methoden von Hartree und Thomas für die Berechnung der Elektronendichte geschätzt und erhalten in dieser Weise den Wert $\varrho^2 = 0{,}51892$, in guter Übereinstimmung mit dem spektroskopischen Wert 0,51889. Ein denkbarer Einwand hiergegen folgt aus der Betrachtungsweise des bekannten Versuchs von Frisch und Stern[3]) über die Bestimmung des magnetischen Momentes des Wasserstoffmoleküls, wobei das Elektronensystem als frei von der Kernrotation angenommen wurde. Die aus dem Versuch dieser Forscher gezogenen Schlüsse dürften aber kaum auf unseren Fall verwendbar sein. Welche von den oben genannten Erklärungen für den gefundenen Effekt die ausschlaggebende ist, dürfte erst nach der Analyse einer Anzahl von Hydridenspektren zu beurteilen sein. Nach unserer Deutung sollte nämlich der Effekt bei sämtlichen Hydridenmolekülen hervortreten, in Widerspruch zu der von Kronig oben angegebenen Bedingung ($L > 0$).

---

[1]) J. D. Hardy, E. F. Barker u. D. M. Dennison, l. c. — [2]) W. Holst u. E. Hulthén, Nature **133**, 796, 1934. — [3]) R. Frisch u. O. Stern, ZS. f. Phys. **59**, 540, 1930.

Im folgenden wird eine ausführliche Darstellung der Analyse der AlH/AlD-Spektren gegeben, welche auch eine Analyse des instabilen $^1\Pi$-Zustandes enthält.

2. Als Lichtquelle wurde ein Bogen zwischen Al (Anode) und Kohle (Kathode) verwendet. Die Elektroden waren in wassergekühlten Elektrodenhaltern befestigt und in eine kleine Quarzröhre von etwa 100 cm³ Inhalt eingebaut. Der Bogen wurde mit 6 Amp. und 440 Volt Gleichstrom gespeist, wobei das Licht durch zueinander senkrecht eingebaute Ansatzrohre passierte, was eine gleichzeitige Aufnahme mit zwei Spektrographen ermöglichte. Die Aufnahmen wurden bei zwei verschiedenen Drucken von 600 und 40 mm Hg vorgenommen, um den in diesem Bandensystem stark hervortretenden Druckeffekt[1]), der von der Prädissoziation des $^1\Pi$-Zustandes herrührt, zu untersuchen. Der Wasserstoff enthielt zu etwa 35% das schwere Isotop, was ziemlich gut dem Intensitätsverhältnis der Spektren der beiden Isotopmoleküle entspricht. Wir beobachteten dabei, daß dies Intensitätsverhältnis erst nach wiederholten Wasserstoffüllungen des Bogens erreicht wurde, was möglicherweise darauf beruhen kann, daß der schwere Wasserstoff anfangs von den Elektroden und Quarzwänden aufgenommen wird. Ähnliche Erfahrungen wurden in gewissen Fällen in einer zwar bedeutend ausgeprägteren Art bei anderen Hydriden, z. B. denjenigen von Hg, Ag, Ca und Bi, die zur Zeit im hiesigen Institut untersucht werden, gemacht. Ein genauer Vergleich zwischen dem Intensitätsverhältnis und dem Mischungsverhältnis wird jedoch dadurch erschwert, daß die Intensität in den beiden Isotopspektren auf eine verschiedene Anzahl Linien verteilt ist.

Die Aufnahmen wurden in der ersten und zweiten Ordnung eines 6,5 m-Konkavgitters (Dispersion 2 Å/mm bzw. 1 Å/mm) und in einem lichtstarken Plangitter (Dispersion 5 Å/mm) ausgeführt. Sämtliche Wellenlängen sind auf Platten, die von Aufnahmen mit dem erstgenannten Spektrographen herrühren, bestimmt. Die Platten wurden mit einem Abbe-Zeiss-schen Komparator ausgemessen, wobei der Fehler der Frequenzzahlen der Spektrallinien nicht größer als $\pm 0{,}03$ cm^{-1} geschätzt wurde. Besonders wurde darauf geachtet, eine Parallaxverschiebung zwischen dem Bandenspektrum und dem Vergleichsspektrum (Fe) zu vermeiden. Kleine Abweichungen zwischen früher veröffentlichten und hier mitgeteilten Daten rühren hauptsächlich von Fehlerquellen letzterer Art her. (Fig. 1 zeigt ein Spektrogramm einer Aufnahme in zweiter Ordnung des großen Konkavgitters.)

---

[1]) E. Bengtsson u. R. Rydberg, ZS. f. Phys. **59**, 540, 1930.

Fig. 1.

Der schwere Wasserstoff wurde durch Elektrolyse nach dem von Lewis und McDonald[1]) beschriebenen Verfahren angereichert. Anfänglich wurde zur Herstellung des schweren Wassers 28 % Kalilauge aus Elektrolysezellen mehrjähriger Anreicherung benutzt, welche uns von Nordiska Syrgasverken in Örebro freigiebig zur Verfügung gestellt wurden. Unsere Dichtebestimmungen gaben deshalb den Wert 1,000035 in bezug auf gewöhnliches Wasser als Einheit. Die Elektrolyse wurde in einem Satz von zehn Stück dünnwandigen Glasbechern, jeder von drei Liter Inhalt ausgeführt, das in ein Wasserbassin mit regulierbarem Ablauf des Kühlwassers gestellt war. Die Elektroden waren Platten aus Nickel mit Stromzufuhr durch 8 mm dicke Nickelstäbe. Der Strom wurde von einem 100 A-Gleichstromgenerator von 65 Volt Spannung geliefert, wobei die Stromdichte bei den Elektroden nicht größer als 1 A/cm^2 war. Die Konzentration der Lauge war am Anfang der Elektrolyse etwa 2,5 %, was den Satz bis auf $^1/_{10}$ oder $^1/_{15}$ des ursprünglichen Volumens zu reduzieren erlaubte. Bei der in dem Bade herrschenden Temperatur (25° C) konnten wir im allgemeinen mit einem Anreicherungsfaktor $\alpha = 0{,}20$ rechnen. Nach dreimaliger Reduktion in diesem Bade wurde die Elektrolyse in einem kleineren Gefäß mit Wasser und Eiskühlung fortgesetzt. Das schließlich gewonnene

[1]) G. N. Lewis u. R. T. Macdonald, Chem. Phys. **1**, 341, 1933.

Wasser, einige cm³ mit 30 bis 90% schwerem Wasserstoff, wurde in kleinen zugeschmolzenen Elektrolysezellen mit Platinelektroden aufbewahrt. Um eine restlose Elektrolyse des Wassers zu erhalten, waren diese Zellen im Boden zu einer Spitze ausgezogen, wo die Elektroden durch eine kleine Glaskugel auseinander gehalten wurden. Die kleine Elektrolysezelle stand durch Glashähne mit einem System von Behältern in Verbindung, die Pyrogallol zur Aufnahme des Sauerstoffs und Chlorcalcium als Trockenmittel enthielten; der Wasserstoff wurde dann in kleinen Mengen in den Bogen eingelassen.

3. Eine Darstellung des AlH-Spektrums ist von E. Bengtsson-Knave gegeben worden[1]). Um aber einen eingehenden Vergleich zwischen den Isotopspektren von AlH/AlD zu erhalten, haben wir neue Messungen des ersteren Spektrums vorgenommen. Diese Analyse umfaßt zwei neue Kernschwingungsniveaus des $^1\Sigma$-Zustandes. Unsere Messungen weisen eine gute Übereinstimmung mit den früheren Daten auf.

Der Platzersparnis wegen veröffentlichen wir hier nur die Termwerte (Tabelle 1, 2) der beiden Isotopsysteme, welche sich auf einen gemeinsamen Nullpunkt $^1\Sigma$ ($K = 0$, $u = 0$), der Gleichgewichtslage $V(r_e)$ entsprechend, bezogen. Die Darstellung geht von der Voraussetzung aus, daß der $^1\Sigma$-Term keinen Elektronenisotopieeffekt aufweist, eine Voraussetzung, die sich aus dem vorhandenen spektroskopischen Material nicht bestätigen läßt. Die Termwerte sind durch einfache Summation der Kombinationsdifferenzen $\Delta^2 F$ nach früher angegebener Methode[2]) berechnet. Die beobachteten Wellenzahlen der Bandenlinien lassen sich innerhalb der Fehlergrenze der Messungsgenauigkeit aus diesen Tabellen durch Verwendung der Auswahlregeln ($\Delta K = 0, \pm 1$) darstellen. Die mit * bezeichneetn Terme entsprechen den prädissoziierten Zuständen in $^1\Pi$, welche bei dem höheren Druck (600 mm) beobachtet sind.

Bei Berechnung der Rotationskonstanten B^v, D^v und F^v in $^1\Sigma$ gehen wir von der hierfür geltenden Formel aus:

$$F(K) = B_v^x K(K+1) + D_v^x K^2(K+1) + F_v^x K^3(K+1)^3 + \cdots \quad (1)$$

und isolieren in gewöhnlicher Weise die Termdifferenzen

$$\begin{aligned}\Delta^2 F(K) &= F(K+1) - F(K-1) \\ &= 4B_v^x(K+\tfrac{1}{2}) + 8D_v^x(K+\tfrac{1}{2})^3 + 12F_v^x(K+\tfrac{1}{2})^5 + \cdots \quad (2)\end{aligned}$$

---

[1]) E. Bengtsson-Knave, Dissertation Stockholm 1932. — [2]) E. Hulthén, ZS. f. Phys. **32**, 32. 1925.

Tabelle 1. Die Termwerte von AlH. $^1\Sigma$.

k	0	1	2	3	4
0	834,03	2459,16	4028,34	5543,13	7004,43
1	46,64	71,40	40,26	54,40	
2	71,84	95,86	64,00	77,76	37,54
3	909,62	2532,53	99,48	5612,04	71,19
4	59,94	81,39	4147,01	58,10	7115,84
5	1022,79	2642,40	4206,10	5715,37	71,62
6	98,11	2715,51	76,68	84,39	7238,42
7	1165,85	2800,74	4359,71	5864,55	7316,28
8	1285,92	97,85	4433,93	5955,97	7404,68
9	1398,34	3006,97	4558,47	6058,66	
10	1522,87	3127,90	4676,06	6172,67	
11	1659,57	3260,59		6297,56	
12	1808,28	3404,96			
13	1968,93	3560,88			
14	2141,31	3728,30			
15	2325,51	3907,04			
16	2521,21	4097,05			
17	2728,46	4298,13			
18	2946,90	4510,43			
19	3176,33				
20	3417,15				
21	3668,77				
22	3930,83				

Tabelle 1. Die Termwerte von AlH. $^1\Pi$.

k	0		1	
	c	d	c	d
0	24 304,94	24 304,94	25 388,04	25 388,04
1	16,91	16,98	98,37	98,58
2	40,95	41,03	25 419,50	25 419,52
3	77,02	77,12	51,03	51,13
4	24 444,96	24 425,18	93,03	93,16
5	84,87	85,15	25 545,30	25 545,46
6	24 556,54	24 556,98	25 607,68	25 607,97
7	24 639,93	24 640,33	80,02	80,36
8	24 734,94	24 735,47	25 761,90	25 768,52
9	24 841,39	24 841,99	25 853,37*	25 845,02*
10	24 959,12	24 959,96	25 953,56*	25 954,38*
11	25 088,08	25 089,01	26 062,22*	26 063,10*
12	25 227,98	25 229,08	26 178,66*	26 180,23*
13	25 378,60	25 379,93		
14	25 539,66	25 541,29		
15	25 711,16	25 712,92		
16	25 892,54	25 894,85		
17	26 083,71	26 085,89		
18	26 284,03	26 286,36		
19	26 492,93	26 495,78		
20	26 710,45*	26 713,42*		
21	26 935,38*	26 938,43*		
22	27 166,51*	27 168,77*		

* bezeichnet die diffusen Linien.

Tabelle 2. Die Termwerte von AlD. $^1\Sigma$.

k	0	1	2	3	4
0	602,22	1784,21			
1	8,79	90,64			
2	21,92	1803,50			
3	41,62	22,78	2974,30		
4	67,86	48,47	99,60		
5	700,65	80,57	3031,18		
6	39,98	1919,06	68,73		
7	85,82	63,95	3112,70		
8	838,18	2015,18	62,94		
9	97,00	72,78	3219,13		
10	962,30	2136,69	81,79		
11	1034,03	2206,92	3350,56		
12	1112,17	83,39	3425,46	4538,81	
13	96,70	2366,15	3506,52	4618,13	
14	1287,56	2455,07	93,48	4703,32	
15	1384,76	2550,24	3686,60	4794,56	
16	1488,21	2651,47	3785,72	4891,45	
17	1597,96	2758,88	3890,75	4994,32	
18	1713,85	2872,31	4001,82	5103,08	
19	1835,96	2991,82	4118,73	5217,39	
20	1964,23	3117,25	4241,45	5337,39	
21	2098,53	3248,69	4369,73	5463,00	
22	2238,94	3385,91	4504,50		
23	2385,15	3529,16	4644,55		
24	2537,44	3678,06			
25	2695,47	3832,78			
26	2859,44	2993,20			
27	3029,04	4159,29			
28	3204,54	4330,84			
29	3385,49	4508,03			
30	3572,33	4690,34			
31	3764,29	4878,60			
32	3962,08				
33	4164,82				

Die Konstanten B_v^z, D_v^z, F_v^z sind graphisch durch wiederholte Division von $\Delta^2 F(k)$ durch $K + {}^1/_2$ erhalten und die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Bei Berechnung der Konstanten in der Kernschwingungsformel:

$$G(v) = \omega_e (v + \tfrac{1}{2}) + \omega_e x_e (v + \tfrac{1}{2})^2 + \omega_e y_e (v + \tfrac{1}{2})^3 + \cdots \qquad (3)$$

bedienen wir uns einer von Jenkins und M^{c}Kellar[1]) angegebenen Methode und bilden dabei die Differenzen:

$$\Delta T_{(K)} = \begin{matrix} P^{v',v''}_{(K)} - P^{v',v''+1}_{(K)} \\ Q^{v',v''}_{(K)} - Q^{v',v''+1}_{(K)} \\ R^{v',v''}_{(K)} - R^{v',v''+1}_{(K)} \end{matrix} = \Delta G''(v) + (B_v - B_{v+1}) K(K+1) + (D_v + D_{v+1}) K^3 (K+1)^2 + \cdots \qquad (4)$$

[1]) F. A. Jenkins u. A. Mc Kellar, Phys. Rev. **42**, 473, 1932.

Tabelle 2.

Die Termwerte von AlD. $^1\Pi$.

k	0		1		2	
	c	d	c	d	c	d
0						
1	24 146,48	24 145,31	24 988,19	24 988,21		
2	57,98	57,76	99,87	99,79	25 668,76	25 668,43
3	76,93	76,98	25 017,38	25 016,71	83,72	83,88
4	24 202,05	24 202,20	40,79	40,80	25 704,19	25 704,26
5	33,72	33,86	70,01	70,16	29,66	29,84
6	71,55	71,65	25 104,98	25 105,07	60,01	60,29
7	24 315,56	24 315,72	45,81	45,85	95,33	95,63
8	24 365,84	66,05	92,16	92,30	25 835,44	25 835,72
9	422,22	24 422,49	25 244,27	25 244,55	25 880,18	25 880,60
10	84,87	85,17	25 302,02	25 302,25	25 929,48*	25 929,57*
11	24 553,64	24 553,98	65,28	65,55	83,41*	83,15*
12	24 638,37	24 628,76	25 433,98	25 434,39		26 042,01*
13	24 709,18	24 709,57	25 508,33	25 508,63		
14	24 795,80	24 796,38	87,79	25 588,27		
15	24 888,57	24 889,08	25 672,59	25 673,06		
16	24 986,99	24 987,65	25 762,55	25 763,05		
17	25 091,30	25 091,96	25 857,49	25 858,08		
18	25 201,20	25 201,94	25 957,38	25 957,98		
19	25 316,73	25 317,63	26 061,94	26 062,63		
20	25 437,92	25 438,84	26 171,09	26 171,89		
21	25 564,53	25 565,49	26 284,32	26 285,46		
22	25 696,46	25 697,41	26 402,32	26 403,22		
23	25 833,46	25 834,64	26 523,86*	26 524,72*		
24	25 975,74	25 976,85	26 648,82*	26 649,65*		
25	26 122,96	26 124,29				
26	26 275,05	26 276,38				
27	26 431,81	26 433,33				
28	26 593,19	26 594,69				
29	26 758,79	26 760,61				
30	26 928,84	26 930,35				
31	27 102,49*	27 104,32				
32	27 279,83*	27 281,56*				
33	27 460,14					

* bezeichnet die diffusen Zustände.

Tabelle 3.

ω_e	$x_e\omega_e$	$y_e\omega_e$	B_e^z	α_e	D_0^z	F_0^z		
1682,57	— 29,145	0,26	6,3962	0,188	$-3{,}72\cdot10^{-4}$	$3{,}0\cdot10^{-7}$	ALH	$^1\Sigma$
1212,02	— 15,200	0,113	3,3185	0,069	$-0{,}97\cdot10^{-4}$	$0{,}05\cdot10^{-7}$	ALD	
$B_0^z = 3{,}1608$, $D_0^z = -1{,}675\cdot10^{-4}$, $B_1^z = 2{,}934$, $D_1^z = -2{,}21\cdot10^{-4}$							ALD	$^1\Pi$
$B_2^z = 2{,}6028$, $D_2^z = -6{,}96\cdot10^{-4}$								
$B_0 = 6{,}0255$, $D_0^z = -6{,}66\cdot10^{-4}$, $B_1^z = 5{,}2795$, $D_1^z = -8{,}97\cdot10^{-4}$							ALH	

Diese Differenzen sind in Tabelle 4 aufgeführt. Wie aus der graphischen Darstellung in Fig. 2 hervorgeht, verlaufen diese Differenzen mit K $(K+1)$ fast ganz linear, was darauf beruht, daß die D_v-Konstanten von v fast unabhängig sind. Die in der Tabelle 4 angegebenen Werte von ΔG sind in solcher Weise berechnet. Die der Kernschwingungsformel (3) angehörenden Konstanten von AlH/AlD sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Es ist dabei zu bemerken, daß diese Darstellung des Kernschwingungsverlaufs nicht mit wachsendem v konvergiert und deshalb eine gute Übereinstimmung mit dem Kernschwingungsverlauf nur in der Nähe der Gleichgewichtslage (r_e, ω_e) erwartet werden kann.

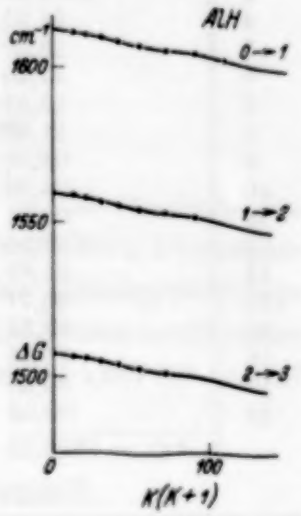


Fig. 2.

Für den Anfangszustand $^1\Pi$ wurde folgende Formel verwendet:

$$T_v^{(K)} = T_e + G(v) - B_v^z + B_v^z K(K+1) + D_v^z K^2 (K+1)^2. \quad (5)$$

Die Konstanten B_v^z, D_v^z sind nach derselben Methode wie die entsprechenden Konstanten des $^1\Sigma$-Terms berechnet und ihre Werte sind ebenfalls in Tabelle 3 wiederzufinden. Diese Darstellung des Kernschwingungsverlaufs nach (3) läßt sich hier auf Grund der geringen Anzahl Niveaus ($v = 0,1$ in AlH, $v = 0, 1, 2$ in AlD) und auf Grund der geringen Stabilität des $^1\Pi$-Termes [Dissoziationswert: 2130 cm^{-1} bzw. 0,26 e-Volt[1])] nicht ausführen. Die Werte der drei ersten Terme $T_e + G(v) - B_v$ in (5) sind als Nullinien des Kernschwingungsschemas in Tabelle 5 verwendet. Die mit * bezeichneten Nullinien beziehen sich hierbei auf das AlD-Spektrum.

4. Das Verhältnis zwischen den reduzierten Massen der beiden Isotopmoleküle wird am genauesten aus den für die Gleichgewichtslage berechneten Konstanten B_e und ω_e erhalten. Eine solche Berechnung setzt zwar voraus, daß der Potentialverlauf der Isotopmoleküle als Funktion des Kernabstandes ganz genau ähnlich ist, wenigstens in der Nähe der Gleichgewichtslage r_e. Daß die Verhältnisse bei der Dissoziationsgrenze (Al: ^2P, H: ^2S) verschieden sind, geht schon daraus hervor, daß die Rydberg-Konstante für Wasserstoff und Deuterium verschiedene Werte annimmt ($R_H = 109677$ cm^{-1}, $R_D = 109706$ cm^{-1}). Wir weisen hier auf die Fig. 4 hin, die die Potentialgänge mit der oben genannten Aufspaltung in übertriebener Größe gezeichnet darstellt.

[1]) E. Hulthén u. R. Rydberg, Nature **131**, 470, 1933.

Tabelle 4. Die ΔG-Werte von AlH. $^1\Sigma$.

k	(0–1)	(1–2)	(2–3)	(3–4)
1		1568,77		
2		68,00	1513,76	1459,78
3	1625,96	66,96	12,56	59,15
4	21,33	65,49	11,19	57,74
5	19,59	63,68	09,57	56,25
6	17,40	61,14	07,82	54,03
7	15,43	59,02	04,84	51,73
8	11,86	56,14	02,04	48,71
9	08,59	$\Delta G = 1569{,}18$	$\Delta G = 1514{,}79$	$\Delta G = 1461{,}30$
10	04,88			
11	00,91			
12	1596,56			
13	91,83			
14	86,77			
15	81,37			
16	75,56			
17	69,48			
18	63,02			
	$\Delta G = 1625{,}13$			

Tabelle 4. Die ΔG-Werte von AlD. $^1\Sigma$.

k	(0–1)	(1–2)	(2–3)
1		1152,66	
2		52,50	
3		51,93	
4		51,23	
5		50,56	
6		49,71	
7		48,70	
8		47,77	
9		46,35	
10		45,28	
11	1172,86	43,66	
12	71,31	42,03	1113,50
13	69,48	40,22	11,73
14	67,49	38,46	09,88
15	65,51	$\Delta G = 1152{,}61$	07,95
16			05,74
17	60,35		03,54
18	58,42		01,24
19	55,91		1098,65
20	52,68		95,94
21	50,41		93,27
22	47,43		$\Delta G = 1123{,}91$
23	44,26		
24	41,02		
25	37,75		
26	34,18		
27	30,68		
28	26,83		
29	22,90		
30	18,88		
	$\Delta G = 1181{,}99$		

Der regelmäßige Verlauf der Rotations- und Kernschwingungsterme in $^1\Sigma$ macht jetzt diesen Zustand für eine solche Bestimmung des Massenverhältnisses gut geeignet. Mit Verwendung der in Tabelle 3 gegebenen Werte von B_e und ω_e erhalten wir folgende Ausdrücke für das Verhältnis

$$\frac{B_e(\mathrm{AlD})}{B_e(\mathrm{AlH})} = \frac{\mu r_e^2(\mathrm{AlH})}{\mu r_e^2(\mathrm{AlD})} = 0{,}51882,$$

$$\frac{\omega_e^2(\mathrm{AlD})}{\omega_e^2(\mathrm{AlH})} = \frac{\mu/\varkappa(\mathrm{AlH})}{\mu/\varkappa(\mathrm{AlD})} = 0{,}51889.$$

Die oben genannten Voraussetzungen treten hier in den Bedingungen $r_e(\mathrm{AlH}) = r_e(\mathrm{AlD})$ und $\varkappa(\mathrm{AlH}) = \varkappa(\mathrm{AlD})$ hervor, wobei $\varkappa$ die Direktionskräfte der harmonischen Kernschwingungen in der Gleichgewichtslage angibt. Andererseits liefert die direkte Berechnung des Massenverhältnisses aus den Atomgewichten für Al ($M = 26{,}97$), H ($m_1 = 1{,}00778$) und D ($m_2 = 2{,}0136$) folgenden Wert:

$$\varrho^2 = \frac{m_1}{m_2}\,\frac{M + m_2}{M + m_1} = 0{,}51848 \pm 0{,}00002,$$

dessen Fehlergrenzen von einem etwa vorhandenen Fehler von $1\,^0/_{00}$ des Atomgewichtes von Al bestimmt werden.

Wir haben schon in § 1 Kronigs Deutung dieser Abweichung erwähnt und werden sie hier etwas ausführlicher nach dem von uns vorgenommenen Deutungsversuch darstellen, welcher sich auf eine Berechnung des Beitrages des Elektronensystems, auf das molekulare Trägheitsmoment bezogen, gründet. Bei der Berechnung der Elektronendichte des ungestörten Al-Atoms gingen wir von Thomas'[1]) numerischer Tabelle für die effektive Kernladungszahl Z als einer Funktion des Kernabstandes ϱ, für Cäsium gültig, aus, und bezogen uns mit Hilfe der von ihm gegebenen Formel auf das Verhältnis in Al. Die Auswertung des Integrales $\frac{2}{3}\int_{\varrho=0}^{\varrho=\infty} \varrho^2\,\mathrm{d}\,Z$ gibt uns einen Ausdruck für das Trägheitsmoment des Elektronensystems bezogen auf eine Achse durch den Kern. Dieser Wert betrug $1{,}77\,^0/_{00}$ des für AlH berechneten Trägheitsmomentes (μr_e^2), was seinerseits zu einer Änderung des oben angegebenen Massenverhältnisses zu $\varrho^2 = 0{,}51892$ führt, in besonders guter Übereinstimmung mit dem aus dem Kernschwingungsverlauf erhaltenen Wert. Natürlicherweise kann dieser Berechnung kein größerer Grad von Genauigkeit zugemessen werden, weil dabei keine Rücksicht auf den polarisierenden Einfluß des Wasserstoffatoms auf die Elektronenhülle

[1]) L. H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Soc. **23**, 542, 1927.

von Al genommen ist, wozu auch noch die früher schon genannte Frage nach der Existenz eines „Rutsch"-Effektes der inneren Elektronenschalen bei der Molekülrotation hinzukommt. Überhaupt entsteht bei dieser Betrachtungsweise die wichtige Frage, wieweit bei der Rotation und bei den Kernschwingungen des Moleküls mit derselben effektiven Elektronenmasse (μ_e) gerechnet werden kann. Die nahe Übereinstimmung der aus den Rotations- und Kernschwingungstermen berechneten ϱ^2-Werten spricht jedoch für solche Möglichkeit.

In ganz anderer Weise tritt diese Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kernbewegung in der von van Vleck[1]) näher entwickelten Theorie für die Λ-Aufspaltung hervor und dies besonders in dem von ihm mit „pure precession" bezeichneten Fall. Nach diesem Fall, der mit gewisser Anpassung auf die hier betrachteten Terme $^1\Sigma$ und $^1\Pi$ in AlH/AlD angewandt werden könnte, geben die spektroskopischen Konstanten B_v^z keinen direkten Ausdruck für das Trägheitsmoment des Moleküls, sondern müssen nach folgender Beziehung verwandelt werden[2]).

$$B_v^z = B_v - \frac{2\,B_v^2\,l\,(l+1)}{\nu\,(\Pi\,\Sigma)} \tag{6}$$

wo $B_v = \dfrac{h}{8\pi^2\mu}\left(\overline{\dfrac{1}{r^2}}\right)$ die gesuchte Größe ist. Einen ziemlich genauen Wert für den Korrektionsterm in (6) erhalten wir aus dem im nächsten Paragraph näher bestimmten Koeffizienten für die Λ-Aufspaltung in $^1\Pi$: $\gamma_{\mathrm{Al\,H}} = 0{,}0082$, $\gamma_{\mathrm{Al\,D}} = 0{,}0020$, welche Größen auf die für $^1\Sigma$ geltenden B-Werte umgerechnet sind und woraus dann erhalten wird:

$$B_e\,(\mathrm{AlH}) = 6{,}4040$$

$$B_e\,(\mathrm{AlD}) = 3{,}3208$$

und folglich $$\varrho^2 = 0{,}51855,$$

was mit Rücksicht auf die annähernde Betrachtungsweise der Theorie als in guter Übereinstimmung mit dem aus den Atomgewichten berechneten Massenverhältnis $\varrho^2 = 0{,}51848$ stehend angesehen werden muß.

5. Der in § 4 aus den B_e und ω_e berechnete Isotopieeffekt bildet einen Sonderfall einer allgemeineren Darstellung desselben, die auf einen direkten

---

[1]) J. H. van Vleck, Phys. Rev. **33**, 467, 1929. — [2]) R. S. Mulliken u. U. A. Christy, ebenda **38**, 87, 1931.

Vergleich der beobachteten B_v^x- und ω_v-Werte für verschiedene angeregte Kernschwingungszustände begründet ist und welche wir Herrn R. Rydberg verdanken. Wir gehen hierbei noch immer von der Annahme aus, daß die Potentialgänge $V(r)$ der beiden Isotopmoleküle identisch sind und berechnen aus dem Kernschwingungsverlaut $G(u)$ ($u = v + {}^1/_2$) diejenigen u^x-Werte für AlH, welche mit den in dem AlD-Spektrum beobachteten (d. h. für $u = {}^1/_2, {}^3/_2, {}^5/_2, {}^7/_2$) übereinstimmende Termwerte aufzeigen. Gleichzeitig konstruieren wir mit Hilfe der in Tabelle 3 gegebenen B_v-Werte die entsprechenden B_{u^x}-Werte für AlH. Das Massenverhältnis ϱ^2 tritt dann überall in den Verhältnissen $\frac{B_u(\mathrm{AlD})}{B_{u^x}(\mathrm{AlH})}$ und $\frac{u^{x\,2}(\mathrm{AlH})}{u^2(\mathrm{AlD})}$ hervor, wie auch aus Tabelle 7 hervorgeht.

Tabelle 5.

v'' \ v'	0	1	2
0	23 470,91 23 536,79*	24 554,01 24 379,40*	
1	21 845,78 22 354,80*	22 928,88 23 197,41*	— 23 868,01*
2		21 359,70 22 044,80*	— 22 715,40*
3		19 844,91 20 920,91*	
4		18 383,61 —	

Die Methode gründet sich auf einen Vergleich zwischen dem Wirkungsintegral

$$\oint \sqrt{2\mu(V_{(r)} - E)} = u \cdot \frac{h}{2\pi} \tag{7}$$

und dem den B_v-Werten entsprechenden Integral

$$B_v = \frac{h\omega_v}{8\pi^2} \oint \frac{dr}{r^2 \sqrt{2\mu(V_{(r)} - E)}}. \tag{8}$$

Die Methode wird in einer später folgenden Arbeit von R. Rydberg über den Isotopieeffekt der Bandenspektren von HgH/HgD besprochen. Die in (7) und (8) mitgeteilten Größen sind nach den von Rydberg[1]) angegebenen Konstruktionsmethoden in Fig. 4 unter der Potentialkurve eingezeichnet.

[1]) R. Rydberg, ZS. f. Phys. **73**, 376, 1932.

In Tabelle 6 bemerken wir, wie das aus den B_v^x-Werten berechnete Massenverhältnis mit der Kernschwingungsenergie langsam wächst, während das aus den Kernschwingungsquantenzahlen berechnete Verhältnis eher eine entgegengesetzte Tendenz zeigt. Dies Verhalten wird nicht nennenswert geändert, wenn wir statt B_v^x nach (6) B_v einführen. Wie aus

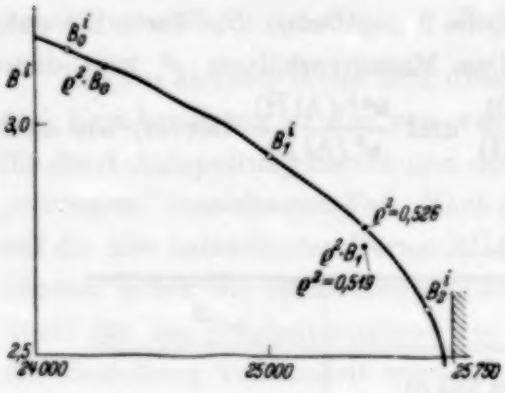


Fig. 3.

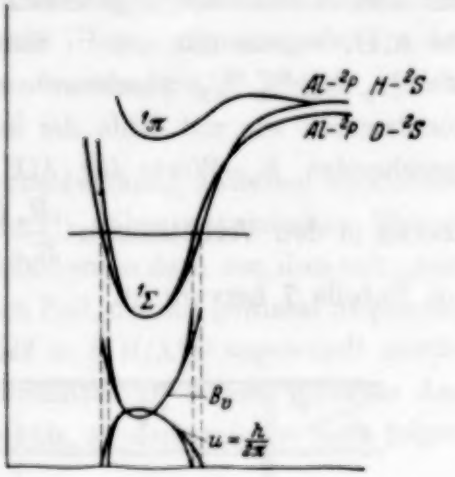


Fig. 4.

Fig. 3 hervorgeht, spricht dies Verhalten für eine stärkere Einschnürung der Potentialkurve von AlD, was möglicherweise mit dem von Kronig berechneten Effekt zusammenhängt.

Tabelle 6.

$u_{(AlD)}$	$G(u)_{(AlD)}$	$B^x(u)_{(AlD)}$	$u^x_{(AlH)}$	$B^x(u)_{(AlH)}$	$\frac{B^x(u)_{(AlD)}}{B^x(u)_{(AlH)}}$	$\frac{u^x_{(AlH)}}{u_{(AlD)}}$
0	0	(3,3186)	0	(6,3958)	(0,51882)	(0,51889)
0,5	602,22	3,2839	0,36015	6,3292	0,51885	0,51883
1,5	1784,21	3,2151	1,08043	6,1955	0,51894	0,51881
2,5	2936,82	3,1471	1,80070	6,0637	0,51900	0,51880
3,5	4060,73	3,0801	2,52102	5,9336	0,51909	0,51882

Was den $^1\Pi$-Term betrifft, so läßt sich hier eine genaue Berechnung des Massenverhältnisses nicht durchführen, weder nach der in § 4 angegebenen oder nach der in diesem Paragraphen genannten Methode. Da aber die gegenseitige Lage der Kernschwingungsniveaus in AlH/AlD festgelegt ist (Tabelle 1, 2) können wir die Größen B_v^x für AlH graphisch zwischen die längs der Termskale angegebenen B_v^x (AlD) einführen (Fig. 4). Wie aus der Figur hervorgeht, verlangt ein regelmäßiger Verlauf der B_v-Kurve, daß wir für B_0 (AlH) den Wert $\varrho^2 = 0{,}519$, dagegen für B_1 (AlH)

$\varrho^2 = 0{,}526$ wählen. Dieser Kernschwingungszustand liegt nahe an der Dissoziationsgrenze, wo die Kernschwingungsamplituden etwa 40% des Kernabstandes betragen [$r_{max} = 2{,}08$ Å, $r_{min} = 1{,}43$ Å [1])], weshalb man hier in jeder Hinsicht große Abweichungen zwischen den beiden Isotopmolekülen erwarten kann.

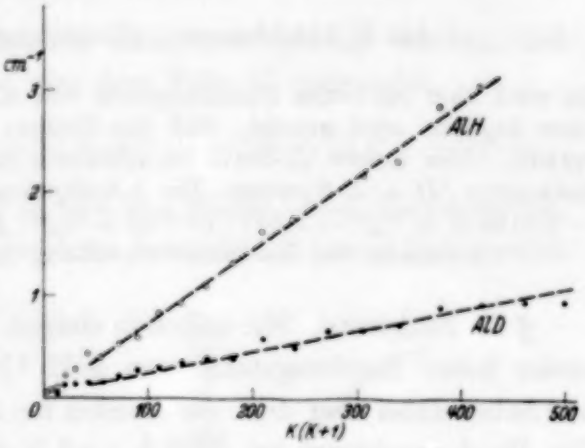


Fig. 5.

Was schließlich die Λ-Aufspaltung in $^1\Pi$ betrifft, so verläuft diese in beiden Isotopmolekülen regelmäßig nach der Formel:

$$\Delta T_{de}(K) = \gamma K(K+1),$$

wie aus Fig. 5 zu ersehen ist. Hier ist $\gamma_{AlH} = 0{,}0072$ und $\gamma_{AlD} = 0{,}0020$.

Sowohl die absoluten als auch die aufeinander bezogenen Größen der γ-Konstanten sind in guter Übereinstimmung mit dem für den Fall der „pure precession" gültigen theoretischen Ausdruck:

$$\gamma = \frac{2 B_v^2 l(l+1)}{\nu(\Pi\Sigma)},$$

wo wir ein präzessierendes p-Elektron ($l = 1$) nach der für AlH/AlD vermuteten Elektronenkonfiguration $3s\sigma^2 3p\sigma 3p\pi\,^1\Pi$ und $3s\sigma^2 3p\sigma^2\,^1\Sigma$ annehmen.

Wir benutzen die Gelegenheit, um Herrn Prof. O. Klein und Herrn phil. Licenciat R. Rydberg für anregende Gespräche während der Arbeit unseren herzlichen Dank zu sagen.

Stockholm, Physikalisches Institut der Universität, 22. Juni 1934.

---

[1]) E. Hulthén u. R. Rydberg, l. c.

Über ein neues Bandenspektrum von Aluminiumhydrid.

Von **W. Holst** in Stockholm.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Juli 1934.)

Es wird über ein neues Bandensystem von Aluminiumhydrid berichtet. Nach einer Analyse wird gezeigt, daß das System einem $^1\Pi^* \rightarrow {}^1\Pi$-Übergang entspricht. Der untere $^1\Pi$-Term ist identisch mit dem oberen $^1\Pi$-Term des altbekannten $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$-Systems. Die Λ-Aufspaltung wird zu $\Delta\nu = 1{,}29 \cdot (j + {}^1/_2)^2 - 0{,}0163\,(j + {}^1/_2)^4 - 0{,}867 \cdot 10^{-4} \cdot (j + {}^1/_2)^6$ gefunden. Es wird über eine Anomalie der Intensitätsverteilung in den Zweigen berichtet.

§ 1. Einleitung. Wir haben in einigen früheren Arbeiten[1]) die Analyse zweier neuer Bandensysteme von AlH $^3\Sigma \rightarrow {}^3\Pi$ und $^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$ gegeben, und haben dabei über drei neue Banden bei 2700, 3380 und 4980 Å berichtet. Das Bandenspektrum bei 3380 Å wird hier analysiert und einem System $^1\Pi^* \rightarrow {}^1\Pi$ zugeordnet. Durch die Analyse wird gezeigt, daß der untere $^1\Pi$-Term für dies $^1\Pi^* \rightarrow {}^1\Pi$-System und das altbekannte $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$-System gemeinsam ist.

§ 2. Experimentelles. Wir haben versucht, diese neuen Banden bei Entladungen in einer Mischung von $AlCl_3$-Dampf und H_2 analog der früher versuchten Methode[1]) zu erregen, doch ist die Überlagerung von dem Kontinuum und den AlCl-Banden zu stark, so daß wir damit keinen Erfolg gehabt haben.

In Bogenentladungen zwischen Kohle und Al-Elektroden in einer Wasserstoffatmosphäre bei reduziertem Druck erscheint das Bandensystem mit mäßiger Intensität nur bei stärkster Belastung des Bogens (15 Amp.) und bei stark vermindertem Druck (20 mm). Die Banden sind in der ersten und zweiten Ordnung eines 6,5 m-Konkavgitters photographiert worden.

§ 3. Struktur der Banden. Das Bandensystem bei 3380 Å ist nach Rot abschattiert und besteht aus vier Zweigen, von denen zwei Zweige eine Kante bilden. Wie die meisten der AlH-Banden, zeigen auch diese Banden ein markiertes Abbrechen, das als Prädissoziation gedeutet werden muß. Die R-Zweige brechen bei $j = 10$ und $j = 11$, und die P-Zweige bei $j = 12$ und $j = 13$ scharf ab. Hierbei ist es eigentümlich, daß die P_1- (bzw. R_1-) und P_2- (bzw. R_2-)-Zweige nicht für denselben Termwert abbrechen.

---

[1]) W. Holst, ZS. f. Phys. **89**, 40, 1934.

Für einen $^1\Pi \rightarrow {}^1\Pi$-Übergang ist zu erwarten, daß die P- und R-Zweige von etwa gleicher Intensität sind, während die Intensität der Q-Zweige verschwindend ist. In Übereinstimmung hiermit haben wir nur die beiden P- und die beiden R-Zweige beobachtet.

§ 4. Der Anfangsterm. Durch die Analyse ist gezeigt worden, daß der obere Term ein $^1\Pi^*$-Term ist, der dem Falle b'' nahesteht.

$$F(j) = F_{el} + F_v + B_v\,(j\,(j+1) - \Lambda^2 + \overline{G}^2) + q_i\,(j) + D_v j^2\,(j+1)^2 + \ldots$$

In dieser Gleichung steht $F(j)$ für die Werte eines Singuletterms. Die übrigen Bezeichnungen entsprechen denen Mullikens. Bekanntlich

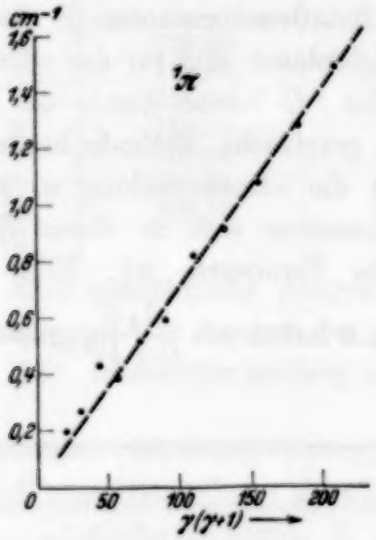


Fig. 1.

Fig. 2.

ist ein $^1\Pi$-Term dank der l-Entkoppelung in zwei Unterniveaus c und d aufgespalten. Diese Aufspaltung wird in der Formel durch das Glied $q_i\,(j)$ berücksichtigt.

Gewöhnlich kann diese Aufspaltung durch den Ausdruck

$$\Delta\gamma = q \cdot (j + \tfrac{1}{2})^2$$

dargestellt werden, mit q als Aufspaltungskonstante. In unserem Falle ist aber die Entkoppelung so groß, daß Glieder noch höherer Ordnung mitberücksichtigt werden müssen. In Fig. 1 und 2 haben wir für die beiden $^1\Pi$-Terme die Aufspaltung graphisch gegen $(j + \frac{1}{2})^2$ aufgetragen. Für den unteren $^1\Pi$-Term fallen die experimentell gefundenen Werte auf eine gerade Linie, und lassen sich also durch den Ausdruck

$$\Delta\gamma = 0{,}0072\,(j + \tfrac{1}{2})^2$$

darstellen. Für den oberen Term aber ist die Entkoppelung so stark, daß wir die höheren Glieder berücksichtigen müssen. Wie E. Svensson[1]) zeigt, kann die Λ-Aufspaltung durch eine Formel

$$\Delta\gamma = a\,(j+\tfrac{1}{2}) + b\,(j+\tfrac{1}{2})^2 + c\,(j+\tfrac{1}{2})^4 + d\,(j+\tfrac{1}{2})^6 + \ldots$$

dargestellt werden. Graphisch haben wir die folgenden Konstanten erhalten:

$$\Delta\gamma = 1{,}29\,(j+\tfrac{1}{2})^2 - 0{,}0163\,(j+\tfrac{1}{2})^4 - 0{,}867\,(j+\tfrac{1}{2})^6.$$

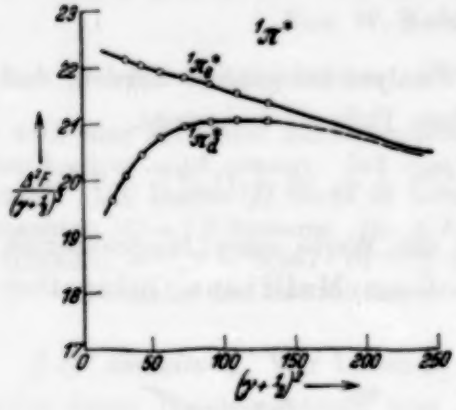


Fig. 3.

Die Rotationskonstanten B und D der Termgleichung sind für das c-Unterniveau des $^1\Pi$-Terms durch die altbekannte graphische Methode bestimmt worden. Für das d-Unterniveau aber ist die l-Entkoppelung so groß, daß eine graphische Ermittelung der Konstanten sich in dieser Weise nicht durchführen ließ, doch können die Termwerte mit Hilfe der Λ-Aufspaltung berechnet werden. In der Fig. 3 haben wir $\frac{\Delta_2 F}{(j+\frac{1}{2})^2}$ graphisch gegen $(j+\frac{1}{2})^2$ aufgetragen.

	B_0	D_0	J_0	r_0	ω_0
$^1\Pi^*$	5,60	$-9{,}7\cdot10^{-4}$	$4{,}95\cdot10^{-40}$	1,76 Å	850 cm^{-1}
$^1\Pi$	6,026	$-6{,}66\cdot10^{-4}$	$4{,}60\cdot10^{-40}$	1,70 Å	1150 cm^{-1}

Der Wert J_0 des Trägheitsmomentes ist durch die Gleichung

$$J_0 = \frac{27{,}7\cdot10^{-40}}{B_0}$$

gegeben, und weiter ist $r_0 = \sqrt{\frac{J_0}{\mu}}$ wo μ für die reduzierte Masse des Moleküls steht. ω_0 ist nach der Beziehung $D_0 = \frac{4B^3}{\omega_0^2}$ berechnet. Das Abbrechen der Bande rührt von dem oberen $^1\Pi$-Term her, indem die c- und d-Niveaus bei $j = 12$ und $j = 11$ prädissoziieren. Wegen der geringen Intensität der Bande ist eine Untersuchung über den Druckeffekt noch nicht gelungen, und folglich läßt sich zur Zeit nichts über die Natur dieser Prädissoziation aussagen.

[1]) E. Svensson, ZS. f. Phys. (im Erscheinen).

§ 5. Der Endzustand. Der Endzustand $^1\Pi$ ist der altbekannte $^1\Pi$-Term von dem $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$-Übergang. Wir haben die Analyse dieses Terms aufs neue mit verbesserten Messungen durchgeführt[1]). Die $\Delta_2 F$-Werte und die Termwerte sind in Tabelle 1 aufgeführt. Für die Λ-Aufspaltung haben wir $\Delta\gamma = 0{,}0072\,(j+\frac{1}{2})^2$ gefunden, gegenüber der früher von Knave angegebenen $\Delta\gamma = 0{,}01\,(j+\frac{1}{2})^2$.

Tabelle 1. Termdifferenzen.

j	$\Delta_2 F_c$	$^1\Pi^e$	$\Delta_2 F_d$	$\Delta_2 F_c$	$^1\Pi$	$\Delta_2 F_d$
3						84,60
4			88,52	107,75		108,01
5	122,28		110,71	131,56		131,79
6	143,96		133,46	154,94		155,19
7	156,20		156,10	178,29		178,29
8	186.13		178,30	201,42		201,65
9	206,84		200,16	224,28		224,47
10	226,84		221,59	246,67		247,23
11	246,23		242,43	268,82		269,11
12				290,43		290,91

Eine ausführliche Analyse des $^1\Pi$-Termes erscheint später in Verbindung mit der Analyse des AlD-Bandensystems.

§ 6. Intensitätsverteilung in den Bandenzweigen. Die Intensität einer Bandenlinie ist durch $I = g \cdot \gamma^4 i \cdot e^{-\frac{E_r}{kT}}$ gegeben. Für die verschiedenen Linien einer Bande ist g konstant, γ ist die Frequenz der Linie. i steht für das statistische Gewicht, E_r ist die Rotationsenergie. Das statistische Gewicht i der beiden Unterniveaus c und d eines $^1\Pi$-Terms ist von gleicher Größe. Hieraus erhalten wir dann

$$\frac{I_1}{I_2} = \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right)^4 \cdot e^{\frac{E^2 - E^1}{kT}}.$$

Mit den aus der Analyse erhaltenen Werten wird $I_1 = 0{,}82\ I_2$, was aber in keiner Weise mit den beobachteten Werten in Übereinstimmung steht. Wie wir aus dem Photometrierdiagramm finden, ist hier $I_1 > I_2$.

Die benutzte Gleichung der Intensität hat aber nur unter Voraussetzung chemischen Gleichgewichts Gültigkeit, und die Diskrepanz zwischen Theorie und Messungen muß darum dadurch erklärt werden, daß ein chemisches Gleichgewicht, insbesondere für diese hochangeregten Terme sich überhaupt nicht einstellt. Die Abweichung des Verhältnisses I_1/I_2 von dem berechneten Wert 0,82 gibt dann einen Ausdruck für den Unterschied der Bildungshäufigkeit der Moleküle in die $^1\Pi$ d- und die $^1\Pi$ c-Zustände.

[1]) W. Holst u. E. Hulthén, ZS. f. Phys. **90**, 712, 1934.

Tabelle 2. Bandenlinien.

j	P_1		P_2	
	λ	ν	λ	ν
4			3395,228	29 444,68
5	3395,276	29 444,27	97,651	23,69
6	97,116	28,32	3400,213	01,52
7	99,046	11,61	02,804	23 379,13
8	3401,084	29 393,99	05,423	56,33
9	03,237	75,39	08,087	33,59
10	05,492	55,94	10,798	10,28
11	07,858	35,56	13,537	29 286,75
12	10,369	13,96	16,352	62,62
13	13,001	29 291,36		

j	R_1		R_2	
	λ	ν	λ	ν
2			3385,558	29 528,78
3	3382,895	29 552,02	85,260	31,38
4	81,996	59,88	85,051	33,20
5	81,233	66,55	84,914	34,40
6	80,578	72,28	84,847	34,98
7	80,060	76,81	84,818	35,23
8	79,682	80,12	84,814	34,73
9	79,441	82,23	84,988	33,75
10	79,378	82,78	85,203	31,87
11	79,492	81,79	85,512	29,18

Tabelle 3. Termwerte.

j	$^1\Pi_c$	$^1\Pi_d$	$^1\Pi_c^*$	$^1\Pi_d^*$	$\Delta\nu\,(^1\Pi)$	$^1\Delta\nu\,(^1\Pi^*)$
0	24 304,94	24 304,94	53 821,36	53 821,36	0,00	
1	316,91	316,98			0,07	
2	40,95	41,03			0,08	
3	77,02	77,12		53 869,86	0,10	
4	424,96	425,18	53 929,04	908,84	0,22	20,20
5	84,87	85,15	84,85	58,50	0,28	26,35
6	556,54	556,98	54 051,48	54 019,46	0,44	32,02
7	639,93	640,33	128,87	92,00	0,40	36,87
8	734,94	735,47	216,76	175,58	0,53	41,18
9	841,39	841,99	315,06	270,24	0,61	44,82
10	959,12	959,96	423,63	375,76	0,84	47,87
11	25 088,08	25 089,01	541,92	491,70	0,93	50,22
12	227,98	229,08	669,87		1,10	
13	378,60	379,92			1,32	
14	539,66	541,29			1,53	

§ 7. Einordnung in das Niveauschema. In Fig. 4 haben wir den neuen $^1\Pi^*$-Term in das früher aufgestellte Schema eingezeichnet. Das AlH-Molekül im $^1\Pi^*$-Zustand muß dann in H-^2S- und Al-^2P (angeregt) disso-

ziieren, indem eben hier bei diesem angeregten ^2P-Zustand des Al-Atoms ein neuer $^1\Pi$-Term zu erwarten ist.

Mit Hilfe des Vektormodells kann vorausgesagt werden, welche Molekülzustände sich aus zwei bekannten Atomzuständen bilden lassen[1]). Wenn die beiden Atome einander ein wenig genähert sind, so wird durch die Wechselwirkung der Kerne die Molekülachse ausgebildet. Die Projektion Λ von L_1 und L_2 der beiden Atome auf diese Achse nimmt dann

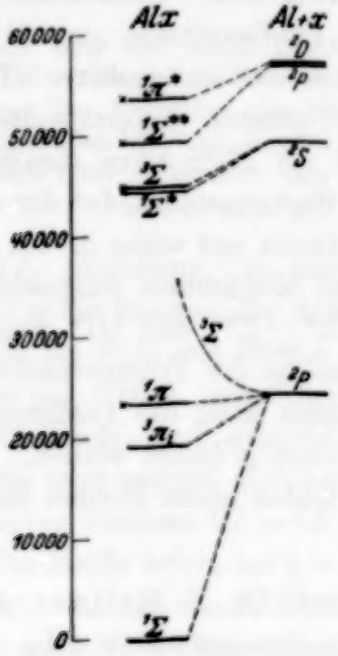


Fig. 4.

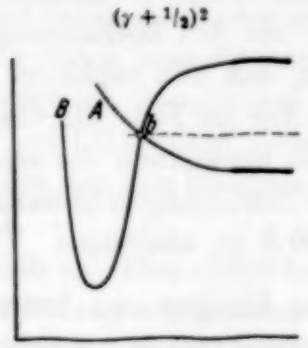


Fig. 5.

gequantelte Werte an, die sich addieren und die Λ-Vektoren des entstandenen Moleküls bilden. Weil jetzt die Hydride immer aus einem H-Atom im ^2S-Zustand auftreten, können wir leicht voraussagen, was für Molekülzustände sich in dem AlH-Molekül bilden lassen. Aus einem Al-^2P-Atom und einem H-^2S-Atom entstehen ein $^1\Sigma$-Zustand, ein $^1\Pi$-Zustand, ein $^3\Sigma$-Zustand und ein $^3\Pi$-Zustand. Aus einem Al-^2S-Atom und einem H-^2S-Atom bilden sich ein $^1\Sigma$-Zustand und ein $^3\Sigma$-Zustand. Wie aus dem Schema hervorgeht, haben wir jetzt für den niedrigsten ^2P-Zustand und den niedrigsten ^2S-Zustand des Al-Atoms die möglichen Molekülzustände gefunden. Der niedrigste $^3\Sigma$-Term wird von R. S. Mulliken als repulsiv angegeben.

Interessant an dem Termschema des Aluminiums ist, daß so viele Terme Prädissoziation aufweisen. In dem Schema haben wir die prädissoziierten Terme durch Kreuze bezeichnet, und wir sehen, daß von sieben stabilen Termen fünf Terme Prädissoziation aufweisen.

---

[1]) E. Wigner u. E. E. Witmer, ZS. f. Phys. **51**, 859, 1928.

Die allgemeine Deutung der Prädissoziation geht aus der Fig. 5 hervor. Die Potentialkurven zweier Elektronenzustände A und B überschneiden einander bei b. Wenn der eine Zustand (A) instabil (repulsiv) ist, können diejenigen Niveaus von B, die oberhalb b liegen, prädissoziiert werden.

Diese Deutung ist aber im Falle des AlH in keiner Weise ausreichend. E. Hulthén und R. Rydberg haben die Prädissoziation des AlH behandelt und haben dabei als möglich angegeben, daß ein repulsiver $^1\Pi$-Term die Ursache der Prädissoziation ist. Dieser repulsive $^1\Pi$-Term sollte dann in ein Al-Atom im Grundzustand ^2P und ein H-^2S-Atom dissoziieren. Nehmen wir aber (wegen des Ganges der B-Werte usw.) an, daß der stabile $^1\Pi$-Term in den Grundzustand ^2P des Al-Atoms und nicht in den hochangeregten Term ^2D übergeht, so ist diese Möglichkeit ausgeschlossen.

Für die drei hochangeregten Terme $^1\Sigma^*$, $^1\Sigma^{**}$ und $^1\Pi^*$ zeigt sich ebenfalls, daß kein repulsiver Term die Ursache der Prädissoziation sein kann. Nur im Falle des oberen $^3\Sigma$-Zustandes kann die Prädissoziation durch die Einwirkung des repulsiven ($^3\Sigma$)-Term gedeutet werden.

Wir beabsichtigen in nächster Zeit die beiden neuen Banden bei 2700 und 4980 Å zu analysieren.

Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. E. Hulthén danken wir herzlichst für sein liebenswürdiges Entgegenkommen während der Arbeit.

Stockholm, Physikalisches Institut der Universität, Juni 1934.

Über ein neues $^1\Sigma^{***} \rightarrow {}^1\Pi$-System des Aluminiumhydrids.

Von **W. Holst** in Stockholm.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Juli 1934.)

Es wird über ein neues Bandenspektrum $^1\Sigma^{***} \rightarrow {}^1\Pi$ von AlH berichtet. Der $^1\Pi$-Term ist gemeinsam mit dem $^1\Pi$-Term in dem früher bekannten $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$-System. Das Abbrechen der Bande bei $j = 20$ wird erklärt und wird dem prädissoziierenden $^1\Pi$-Term zugeschrieben. Die Interkombinationsbande $^1\Sigma^* \rightarrow {}^1\Pi$ wird aufs neue untersucht, und es wird gezeigt, daß auch diese Bande ein Abbrechen aufzeigt, das von dem $^1\Pi$-Term herrührt.

§ 1. Einleitung. In einer früheren Arbeit[1]) haben wir die Analyse einiger neuer Banden von AlH mitgeteilt und haben dabei über zwei neue Banden bei 2700 und 4980 Å berichtet. Wir haben jetzt die Analyse der Bande bei 4980 Å ausgeführt. Das Bandensystem besteht nur aus der (0 — 0)-Bande und entspricht einem $^1\Sigma \rightarrow {}^1\Pi$-Übergang. Durch die Analyse wird gezeigt, daß der untere $^1\Pi$-Term mit dem $^1\Pi$-Term des altbekannten Systems $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$ gemeinsam ist.

Die Bande bricht bei $j = 20$ ganz deutlich ab. Dies Abbrechen haben wir mit Hilfe der von E. Hulthén und R. Rydberg angegebenen diffusen Niveaus im $^1\Pi$ erklärt. Um dies zu bestätigen, haben wir das früher von E. Bengtsson untersuchte $^1\Sigma \rightarrow {}^1\Pi$-System bei 4752 Å neu gemessen, und haben gefunden, daß auch diese Bande ein Abbrechen bei $j = 20$ zeigt.

§ 2. Experimentelles. Die Bande bei 4980 Å erscheint am intensivsten in einer Bogenentladung zwischen Kohle und Al-Elektroden in einer Wasserstoffatmosphäre von dem Druck 450 bis 750 mm. Zwar kann die Bande bei kleineren Drucken (20 mm) erhalten werden, doch ist dann die Intensität erheblich kleiner und die Bande wird stark von dem Wasserstoffvielliniespektrum überlagert.

Bei diesem hohen Druck wird der Bogen auch schon bei mäßigen Stromstärken sehr heiß, wodurch das Aluminium niederschmilzt und der Bogen erlöscht. Daher haben wir Elektroden von einer neuen Konstruktion verwendet, die höhere Stromstärken erlaubt.

In eine gewöhnliche Eisenelektrode wird ein Falz von 2 mm ausgedreht, der zu einem Mantel von feuerfestem Porzellan paßt. In diesen Mantel wird das Aluminium in Form eines Stäbchens gebracht. Mit dieser Elektrode haben wir nach 6 Stunden gut exponierte Platten in der ersten Ordnung des großen Konkavgitters erhalten. Vergebens haben wir versucht, eine

[1]) W. Holst, ZS. f. Phys. **89**, 40, 1934.

Überlagerung von den AlO-Banden zu vermeiden. Auch wenn die den Bogen umschließende Metallkappe ganz dicht und wenn das verwandte Gas ganz rein ist, erscheinen die AlO-Banden ganz intensiv. Vielleicht rührt das O_2-Gas aus in dem Porzellan eingeschlossener Luft und Wasserdampf her. Der R-Zweig der Bande wird ganz überlagert und ist darum nicht gemessen worden. Die P- und Q-Zweige aber sind gemessen. (Tabelle 1.)

Tabelle 1. Die Bandenlinien. $^1\Sigma^{***} \rightarrow {}^1\Pi$.

j	P		Q		R
	λ	ν	λ	ν	Berechnet ν
5					20 352,36
6					64,84
7	4949,777	20 197,30			77,12
8	52,442	86,44			89,57
9	55,088	75,66			20 400,75
10	57,606	65,39	4929,112	20 281,98	11,92
11	60,398	54,06	29,279	81,29	22,28
12	63,108	43,06	29,349	81,01	31,94
13	65,893	31,76	29,587	80,03	40,69
14	68,731	20,26	30,063	78,07	48,41
15	71,730	08,13	30,767	75,17	54,77
16	74,847	20 095,53	31,744	71,16	59,19
17	78,170	82,11	33,056	65,77	60,76
18	81,730	67,76	34,772	58,72	61,40
19	85,614	52,13	36,986	49,63	58,31
20	(89,894) [1]	(34,93) [1]	(39,902) [1]	(37,68) [1]	

§ 3. Struktur der Bande. Das Bandensystem bei 4980 Å ist nach Rot abschattiert und besteht aus drei Zweigen (P-, Q- und R-Zweig). Ein gut markiertes Abbrechen erscheint in dem P- und Q-Zweig bei $j = 20$. Wegen der Überlagerung von der AlO-Bande kann dies Abbrechen in dem R-Zweig nicht beobachtet werden, doch ist es ziemlich sicher, daß der P- und der Q-Zweig bei demselben j-Wert abbrechen. Die Prädissoziation rührt also aus dem unteren $^1\Pi$-Term her. Weil wir nicht die Messungen über den R-Zweig haben, können wir die Terme durch die Differenzen $\Delta_2 F$ nicht identifizieren. Statt dessen haben wir die Differenz $Q(j) - P(j+1)$ benutzt.

§ 4. Der Anfangsterm. Aus der Struktur der Bande und aus der Analyse geht hervor, daß der Anfangsterm ein $^1\Sigma$-Term ist ($^1\Sigma^{***}$). Wir haben in Tabelle 2 die Differenzen $Q(j) - P(j+1)$ aufgestellt. Vergleichen wir diese Differenzen mit $F_c(j+1) - F_d(j)$ und $F_d(j+1) - F_c(j)$, aus dem Termschema des $^1\Pi$-Terms berechnet, so finden wir, daß

$$Q(j) - P(j+1) = F_c(j+1) - F_d(j).$$

[1]) Bedeutet diffuse Linien.

Tabelle 2.

j	$^1\Pi_d(j+1) - {}^1\Pi_e(j)$	$^1\Pi_e(j+1) - {}^1\Pi_d(j)$	$Q(j) - P(j+1)$
10	129,89	127,91	127,92
11	141,00	138,97	138,23
12	151,95	149,32	149,25
13	162,69	159,73	159,77
14	173,26	169,87	169,94
15	183,69	179,62	169,64
16	193,35	188,86	189,05
17	202,65	198,14	198,01
18	211,75	206,92	207,18
19	220,49	214,67	214,64

Der neue $^1\Sigma^{***}$-Term kombiniert also mit $^1\Pi_e$ für den R- und den P-Zweig und mit $^1\Pi_d$ für den Q-Zweig. Weil jetzt der Grundzustand des AlH-Moleküls ein $^1\Sigma^+$-Term ist [Mulliken[1])] und mit $^1\Pi_d$ für den R- und P-Zweig und $^1\Pi_e$ für den Q-Zweig kombiniert, muß der neue $^1\Sigma^{***}$-Term ein $^1\Sigma^-$-Term sein. Dies wird dadurch bestätigt, daß wir die Kombinationsbande $^1\Sigma^{***} \rightarrow {}^1\Sigma$, die bei 2285 Å hätte liegen sollen, vergebens gesucht haben. Bekanntlich sagt die Kombinationsregel von R. de L. Kronig, daß ein $^1\Sigma^-$-Term mit $^1\Sigma^+$-Termen nicht kombinieren kann.

Aus der gewöhnlichen Rotationsformel

$$F(j) = B_v \cdot j \cdot (j+1) + D_v \cdot j^2 (j+1)^2 + F_v \cdot j^3 \cdot (j+1)^3 + \cdots$$

haben wir durch die graphische Methode die Rotationskonstanten erhalten. Weil die Messungen von dem R-Zweig fehlen, haben wir die $\Delta_2 F$-Werte aus dem Termschema entnommen. Die $\Delta_2 F$-Werte sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die folgenden Konstanten werden erhalten:

	B_0	D_0	J_0	r_0	ω_0	ν_0
$^1\Sigma^{***}$	6,120	$-11{,}33 \cdot 10^{-4}$	$4{,}53 \cdot 10^{-40}$	1,68 Å	900 cm^{-1}	20277,16 cm^{-1}

Tabelle 3. Die Termdifferenzen und die Termwerte.

j	F	$\Delta_2 F$	j	F	$\Delta_2 F$
6	44 837,23		14	45 819,33	328,14
7	921,38	179,82	15	988,08	346,60
8	45 017,05	203,13	16	46 165,93	363,65
9	124,51	224,99	17	351,73	378,54
10	242,04	246,19	18	544,47	393,70
11	370,70	268,19	19	745,43	
12	510,36	289.24	20	(951,24)	
13	659,92	309,10			

[1]) R. S. Mulliken, Rev. Mod. Phys. **3**, 89, 1931; **4**, 1, 1932.

Der Wert J_0 des Trägheitsmomentes ist durch die Gleichung

$$J_0 = \frac{27{,}7 \cdot 10^{-10}}{B_0}$$

gegeben, und weiter ist

$$r_0 = \sqrt{\frac{J_0}{\mu}},$$

wo μ für die reduzierte Masse des Moleküls steht. ω_0 ist nach der Beziehung $\frac{4 B_0^3}{\omega_0^2} = D_0$ berechnet.

Ein Verfolgen der Bandenserien bis zu j-Werten höher als $j = 19$ wäre sehr interessant gewesen. Das ist aber doch nicht gelungen, erstens, weil die Bande dank der Prädissoziation im $^1\Pi$-Zustand bei $j = 20$ abbricht, und zweitens, weil der $^1\Sigma^{***} \rightarrow {}^1\Sigma$-Übergang bei 2285 Å nach der Kombinationsbeziehung verboten ist.

Die Interkombinationsbande $^1\Pi^* \rightarrow {}^1\Sigma^{***}$ sollte bei 10820 Å liegen. Doch ist auch hier der $^1\Pi^*$-Term prädissoziiert ($j = 11$). Eine ausführlichere Behandlung der Prädissoziation soll in § 6 folgen.

§ 5. Der Endzustand. Aus der Analyse geht hervor, daß der Endzustand des $^1\Sigma^{***} \rightarrow {}^1\Pi$-Systems mit dem altbekannten $^1\Pi$-Term von dem $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$-System identisch ist. Eine ausführliche Analyse dieses Terms erscheint in einer anderen Arbeit[1]).

§ 6. Die Prädissoziation. Das Abbrechen der Bande ist für den Q-Zweig sehr deutlich. $Q = 19$ ist intensiv und nur schwach diffus, während von $Q = 20$ nur eine schwache Spur zu erkennen ist. In dem P-Zweig ist dies Abbrechen wegen der kleineren Intensität und wegen überlagernder Linien nicht so ausgesprochen. Doch scheint es einwandfrei zu sein, daß auch dieser Zweig bei demselben j-Wert abbricht. Weil also die Bande bei $Q - 20$ und $P - 20$ endet, muß dies Abbrechen von dem $^1\Pi$-Term herrühren.

Bekanntlich zeigt das altbekannte $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$-System Prädissoziation, indem die $(0 - 0)$-Bande bei $P = 21$, $Q = 20$ und $R = 19$ endet. Dies Abbrechen ist früher von vielen Forschern untersucht worden. Wenn diese Bande bei höheren Wasserstoffdrucken (500 bis 765 mm) untersucht wird, treten neue diffuse Linien in Fortsetzung der abgebrochenen Serien auf. Eine Erklärung dieses Abbrechens ist von E. Hulthén und R. Rydberg[2]) gegeben. Wie in Fig. 1 dargestellt ist, hat die Potentialkurve des $^1\Pi$-Zu-

[1]) W. Holst und E. Hulthén, ZS. f. Phys., **90**, 712, 1934. — [2]) E. Hulthén u. R. Rydberg, Nature **131**, 470, 1933.

standes eine Schwelle, die energetisch ~ 400 cm^{-1} höher als die Dissoziationsgrenze ist. Diese Schwelle ist für die Molekülbildung und den Dissoziationsprozeß durchdringlich. Bei kleineren Drucken erscheinen daher wesentlich nur die Linien, die von Niveaus unter der Dissoziationsgrenze emittiert werden. Bei höheren Drucken wird die Molekülbildung durch die Schwelle begünstigt und Linien von den diffusen Niveaus oberhalb der Dissoziationsgrenze erscheinen in Emission. Wenn jetzt der $^1\Pi$-Term Endzustand ist, wie im Falle des neuen $^1\Sigma^{***} \rightarrow {}^1\Pi$-Systems, muß die Bande dasselbe Aussehen haben, wie die $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$-Bande bei kleinen Drucken. Die Linien oberhalb $j = 19$ sind diffus und sind daher gegenüber den scharfen Linien sehr geschwächt. Nur bei längerem Exponieren hätte man sie erwarten können. Ein Druckeffekt ist definitionsgemäß hier nicht vorauszusehen. Bei unseren Aufnahmen, die bei H_2-Drucken bis zu 1 Atm. entnommen sind, haben wir auch in Übereinstimmung hiermit keine weiteren Linien erhalten.

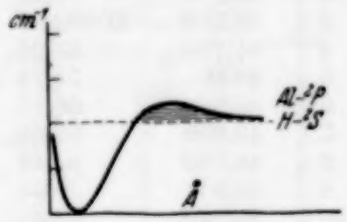


Fig. 1.

Die Interkombinationsbande $^1\Sigma^* \rightarrow {}^1\Pi$ bei 4752 Å, die früher von E. Bengtsson[1]) untersucht ist, hat auch den $^1\Pi$-Term als Endzustand. Auch hier wäre daher ein Abbrechen der Serien bei $P - 20$, $Q - 20$ und $R - 20$ zu erwarten. Eigentümlich war es daher, daß E. Bengtsson Linien bis zu $P = 23$, $Q = 22$ und $R = 21$ gefunden hatte. Er hat in seiner Arbeit geschrieben: „Eine Unterbrechung der Serien bei niedrigen Drucken kann man nicht beobachten".

Weil E. Bengtsson bei seinen Aufnahmen nur einen kleinen Spektrographen (Dispersion 5 Å/mm) benutzt hat, sind seine Messungen nicht

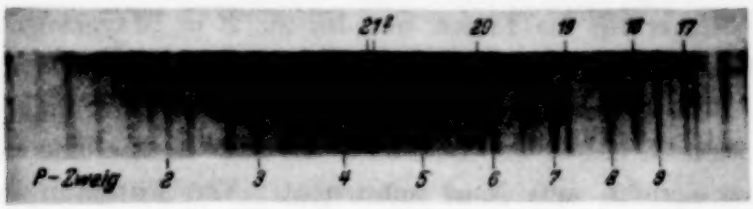


Fig. 2.

einwandfrei sicher. Wir haben es daher unternommen, diese Bande bei größerer Dispersion zu photographieren. (Erste Ordnung eines 6,5 m-Konkavgitters.)

[1]) E. Bengtsson-Knave, Dissertation Stockholm 1932.

Tabelle 4. Die Bandenlinien. $^1\Sigma^* - {}^1\Pi$.

j	P		Q		R	
	λ	ν	λ	ν	λ	ν
1	4734,990	21 113,50	4731,834	21 127,57	4725,877	21 154,20
2	37,234	03,48	31,497	29,07	—	—
3	39,593	21 092,98	30,996	31,31	—	—
4	41,792	83,20	30,326	34,30	16,026	98,38
5	43,804	74,25	29,474	38,11	—	—
6	45,638	66,11	28,451	42,68	08,794	21 230,94
7	47,268	58,88	27,257	48,02	04,864	48,68
8	48,710	52,48	25,877	54,20	00,809	67,00
9	49,941	47,03	24,317	61,18	4696,454	86,25
10	50,940	42,60	22,548	69,11	92,236	21 305,86
11	51,729	39,10	20,584	77,92	87,701	26,47
12	52,250	36,80	28,418	87,64	83,036	47,71
13	52,527	35,57	16,026	98,38	78,169	68,93
14	52,527	35,57	13,419	21 209,35	73,113	93,04
15	52,250	36,80	10,563	22,97	67,824	21 417,15
16	51,620	39,59	07,432	37,08	62,561	41,46
17	50,666	43,81	04,028	52,45	56,937	67,35
18	49,331	49,73	00,326	69,19	51,082	94,38
19	47,572	57,53	4696,244	87,67	(44,923)	(21 522,75)
20	45,303 [1])	67,60 [1])	91,793 [1])	21 307,87 [1])		
21	(42,486) [1])	(80,11) [1])	(86,810) [1])	(30,52) [1])		

Die Bande wurde mit einem Aluminiumbogen in H_2-Gas von 40 mm Druck aufgenommen. Die Messungen sind in Tabelle 4 aufgeführt. Leider sind die eventuellen $Q = 20$ und $Q = 21$ von $Q = 8$ und $Q = 9$ der (1 — 2)-Bande überlagert. Aus dem P-Zweig aber geht eindeutig hervor, daß die Bande bei $j = 21$ abbricht. (Siehe Fig. 2.) Die letzte Linie ($P = 20$) ist schwach diffus. Dank der großen Intensität dieser Aufnahme erscheinen auch die Linien für $j = 20$ mit genügender Intensität. Die Linien für $j = 21$ aber sind ganz verwischt. Für den R-Zweig haben wir dank der starken Überlagerung die Linien nur bis zu $R = 19$ verfolgen können. Um dies Abbrechen bei der Bande 4752 Å weiter zu bestätigen und um zu zeigen, daß das Abbrechen aus dem $^1\Pi$-Term und nicht aus dem $^1\Sigma^*$-Term kommt, haben wir die Bande bei 2229 Å, das einem Übergang $^1\Sigma^* \rightarrow {}^1\Sigma$ entspricht, aufs Neue untersucht. Von Entladungen in einer Mischung von $AlCl_3$-Dampf und Wasserstoff haben wir Aufnahmen in der ersten Ordnung des großen Gitters gemacht. Nach 5 Stunden erhielten wir gut exponierte Platten, die wir ausgemessen haben. Außerdem hat Dr. E. Bengtsson-Knave uns freundlichst seine Originalplatten (in Hilger E aufgenommen) zur Verfügung gestellt. In dieser Bande geht der

[1]) Bedeutet diffuse Linien.

P-Zweig eindeutig bis zu $j = 23$. Es ist auch möglich, daß sich der Zweig mit noch vier Gliedern fortsetzt, doch treten dann große Störungen auf. Wir können hieraus den wichtigen Schluß ziehen, daß das Abbrechen in den Banden $^1\Sigma^{***} \rightarrow {}^1\Pi$ und $^1\Sigma^{*} \rightarrow {}^1\Pi$ demgemäß durch die Prädissoziaton in dem $^1\Pi$-Term hervorgerufen ist.

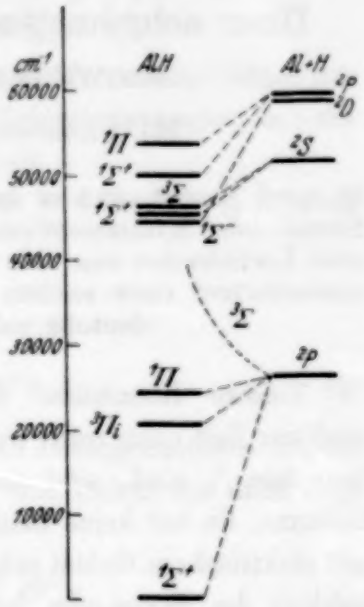


Fig. 3.

§ 7. Einordnung von dem neuen $^1\Sigma^{***}$-Term in das Niveauschema. In Fig. 3 haben wir die neuen $^1\Sigma^{***}$-Terme in das Niveauschema eingezeichnet. Die zwei niedrigsten Terme des Al-Atoms ^2P und ^2S sind schon „gesättigt". Aus dem angeregten ^2P-Zustand können bekanntlich ein $^1\Pi$-Term und ein $^1\Sigma$-Term sowie auch ein $^3\Pi$- und ein $^3\Sigma$-Term entstehen. Weil wir den $^1\Sigma$-Term und den $^1\Pi$-Term schon kennen, muß der neue $^1\Sigma^{***}$-Term aller Wahrscheinlichkeit nach dem ^2D-Zustand des Al-Atoms zugehören. Eine Stütze dafür gibt die schwache Intensität dieser Bande. In nächster Zeit beabsichtigen wir, die Bande bei 2700 Å zu analysieren.

Dem Direktor des Institutes, Herrn Prof. Dr. E. Hulthén, danken wir herzlichst für die liebenswürdige Ermöglichung dieser Arbeit.

Stockholm, Physikalisches Institut der Universität, Juli 1934.

(Aus dem Forschungs-Institut der AEG.)

Über achromatische elektrische Elektronenlinsen.

Von **Walter Henneberg** in Berlin-Reinickendorf.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 5. Mai 1934.)

Es wird gezeigt, daß es keine chromatisch korrigierten kurzen elektrischen Einzel- oder Immersionslinsen gibt. Dagegen ist es im Prinzip möglich, mit zwei Lochblenden eine achromatische Sammellinse zu konstruieren. Der Potentialverlauf einer solchen Linse, der jedoch kaum größere praktische Bedeutung zukommen dürfte, wird angegeben.

Unsere Kenntnisse über chromatisch korrigierte Elektronenlinsen sind zur Zeit noch recht mager. Achromatische Linsen, die auch praktisch brauchbar[1]) sind, sind uns auf magnetischem Gebiet überhaupt nicht bekannt, da wir keine magnetische Zerstreuungslinse kennen. Doch auch auf elektrischem Gebiet sehen wir vorerst nur bei kurzen Linsen[2]) die Möglichkeit des Baues von Achromaten. Da v. Ardenne[3]) das Thema der achromatischen Elektronenlinse kürzlich angeschnitten hat, ohne unserer Ansicht nach brauchbare Vorschläge zu machen, wollen wir das wenige, das uns hierüber bekannt ist, hier zusammenstellen[4]).

1. Bedingung der Achromasie. Fällt die Achse der Linse mit der z-Achse eines Zylinderkoordinatensystems z, r, ψ zusammen, so gilt für achsennahe, wenig geneigte Strahlen (Gaußsche Dioptrik) die Differentialgleichung[5]) [6])

$$v \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\left(v \frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}z}\right) = -\frac{e}{2m} \Phi'' r, \tag{1}$$

in der v die Geschwindigkeit der Elektronen an der Stelle (z, r) und $\Phi'' = \frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}z^2}$ die zweite Ableitung des Potentials Φ, genommen an der Stelle $(z, 0)$, bedeutet. Gleichung (1) läßt sich aus den allgemeinen Bewegungsgleichungen unter den für die Gaußsche Dioptrik gültigen Vernachlässigungen ableiten.

---

[1]) D. h. solche, die wie Glaslinsen unter kleinem Winkel einfallende Strahlen in erster Näherung proportional ihrem Achsenabstand ablenken. — [2]) Als „kurz" soll eine Linse bezeichnet werden, wenn der Bereich, in dem die zweite Ableitung des Potentials auf der Achse Φ'' wesentlich von Null verschieden ist, klein gegen ihre Brennweite ist. — [3]) M. v. Ardenne, ZS. f. Phys. **86**, 802, 1933. — [4]) Vgl. auch Brüche-Scherzer, „Geometrische Elektronenoptik" [III, 11]. Berlin, Jul. Springer, 1934. — [5]) O. Scherzer, ZS. f. Phys. **80**, 193, 1933. — [6]) Unter e verstehen wir den Absolutwert der Ladung.

Man streiche in der radialen Bewegungsgleichung in dem Ausdruck für die radiale Feldstärke[1])

$$\mathfrak{E}_r = -\frac{\partial \varphi(z,r)}{\partial r} = -\sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{(-1)^\nu}{\nu!\,\nu-1!} \frac{\mathrm{d}^{2\nu}\Phi}{\mathrm{d}z^{2\nu}} \left(\frac{r}{2}\right)^{2\nu-1},$$

in dem $\varphi(z,0) = \Phi(z)$ gesetzt ist, die Glieder mit r^3, streiche ferner das Drehimpulsglied und setze die Geschwindigkeitskomponente in der z-Richtung $\mathrm{d}z/\mathrm{d}t = v_z$ gleich der Geschwindigkeit v.

Wählt man den Potentialnullpunkt so, daß $\Phi = 0$ für $v = 0$, so wird

$$v = \sqrt{\frac{2e}{m}\Phi},$$

und wir können statt (1) schreiben

$$\sqrt{\Phi}\,\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\left(\sqrt{\Phi}\,\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}z}\right) = -\tfrac{1}{4}\Phi'' r. \tag{2}$$

Indem wir der von Scherzer vorgeschlagenen Lösungsmethode folgen, schreiben wir (2) in eine Integralgleichung für r um, indem wir nach dem auf der linken Seite stehenden r „auflösen“:

$$r = r_a + r_a' \sqrt{\Phi_a} \int_{z_a}^{z} \frac{\mathrm{d}z}{\sqrt{\Phi}} - \tfrac{1}{4} \int_{z_a}^{z} \frac{1}{\sqrt{\Phi}} \int_{z_a}^{z} \frac{\Phi'' r}{\sqrt{\Phi}}\,\mathrm{d}z\,\mathrm{d}z. \tag{3}$$

Der Index a kennzeichnet dabei die Werte von $r' = \mathrm{d}r/\mathrm{d}z$ und Φ an der Stelle $z = z_a$, an der die Integration begonnen wurde. Ist $z = z_a$ ein Punkt vor und $z = z_b$ ein Punkt hinter der Linse, so erhält man die Brechkraft des Systems, indem man einen Parallelstrahl ($r_a' = 0$) durch die Linse verfolgt, nach der Formel

$$\frac{1}{f} = -\frac{r_b'}{r_a}, \qquad (r_a' = 0). \tag{4}$$

Die explizite Berechnung und Diskussion dieses Ausdrucks im allgemeinen Fall ist noch nicht erfolgt; sie ist jedoch einfach für Linsen mit kleiner Linsenspannung, genauer gesagt für solche Linsen, bei denen das Potential Φ innerhalb der Linse nur wenig von dem Potential Φ_0 im Außenraum[2]) abweicht. Dann können wir setzen

$$\Phi = \Phi_0(1+\varepsilon) \quad \text{mit} \quad \varepsilon = \frac{\Phi - \Phi_0}{\Phi_0}, \quad |\varepsilon| \ll 1. \tag{5}$$

Wegen der Bedingung $|\varepsilon| \ll 1$ können wir die in (3) vorkommenden Wurzeln nach ε entwickeln und r durch den Ansatz

$$r = \Sigma r_n \tag{6}$$

[1]) Gegenüber der genannten Arbeit von Scherzer sind φ und Φ in ihrer Bedeutung vertauscht. — [2]) Falls wir es nicht mit einer „Einzellinse“ zu tun haben, auf deren beiden Seiten konstantes und gleiches Potential herrscht, ist „das Potential Φ_0 im Außenraum“ natürlich nicht eindeutig bestimmt.

bestimmen, in dem r_n proportional zu ε^n sein soll. Nach (4) erhalten wir dann $1/f$ in der Form

$$\frac{1}{f} = \frac{c_1}{\Phi_0} + \frac{c_2}{\Phi_0^2} + \cdots,$$

und die *Bedingung für Achromasie* lautet

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\Phi_0}\left(\frac{1}{f}\right) = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{1}{f^2}\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\Phi_0} = \frac{c_1}{\Phi_0^2} + 2\frac{c_2}{\Phi_0^3} + \cdots = 0.$$

Sie verlangt zwischen den Konstanten c_1 und c_2 die Beziehung

$$\Phi_0 c_1 = -2c_2. \tag{7}$$

Dann wird die Brechkraft einer achromatischen Linse:

$$\frac{1}{f_{\text{achr}}} = \frac{1}{2}\frac{c_1}{\Phi_0} = -\frac{c_2}{\Phi_0^2}. \tag{8}$$

Unsere nächste Aufgabe wird es sein, in Erweiterung der von Scherzer angegebenen Formeln die Konstanten c_1 und c_2 ohne eine andere als die in (5) gemachte Voraussetzung über den Potentialverlauf zu berechnen.

2. Berechnung der Brennweite einer Linse kleiner Linsenspannung. Zur Berechnung der Konstanten gehen wir mit den Ansätzen (6) und (5) in (3) ein und entwickeln die Wurzeln im Nenner nach ε. Der uns interessierende Ausdruck für die Brechkraft wird dann nach (4)

$$\frac{1}{f} = -\frac{r_b'}{r_a} = \frac{1}{4}\int_{z_a}^{z_b}\varepsilon''\,\mathrm{d}z\,\mathrm{d}z - \frac{1}{8}\left\{\varepsilon_b\int_{z_a}^{z_b}\varepsilon''\,\mathrm{d}z + \int_{z_a}^{z_b}\varepsilon\,\varepsilon''\,\mathrm{d}z\right\}$$
$$- \frac{1}{16}\int_{z_a}^{z_b}\varepsilon''\iiint_{z_a}^{z}\varepsilon''\,\mathrm{d}z\,\mathrm{d}z\,\mathrm{d}z + \text{Glieder mit } \varepsilon^3.$$

Die elementare Auswertung der hier vorkommenden Integrale liefert das Ergebnis

$$\left.\begin{aligned} &\frac{1}{f} = \frac{c_1}{\Phi_0} + \frac{c_2}{\Phi_0^2} \\ &\text{mit} \\ &c_1 = \tfrac{1}{4}(\Phi_b' - \Phi_a'), \\ &c_2 = \tfrac{3}{16}\int_{z_a}^{z_b}\Phi'^2 + \tfrac{1}{16}\Phi_{1a}(3\Phi_a' + \Phi_b') \\ &\qquad + \tfrac{1}{16}\Phi_{1b}(\Phi_a' - 5\Phi_b') + \tfrac{1}{16}\Phi_a'\Phi_b'(z_b - z_a) \\ &\text{und den Abkürzungen} \\ &\Phi_{1a} = \Phi_a - \Phi_0; \qquad \Phi_{1b} = \Phi_b - \Phi_0. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Aus (9) erhalten wir sofort die Formel von Scherzer für die Einzellinse ($\Phi'_a = \Phi'_b = 0$, $\Phi_a = \Phi_b = \Phi_0$) oder Immersionslinse ($\Phi'_a = \Phi'_b = 0$, $\Phi_a \neq \Phi_b$):

$$\frac{1}{f} = \frac{3}{16\,\Phi_0^2} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi'^2 \,\mathrm{d}z, \tag{10}$$

in der wir wegen des raschen Verschwindens von Φ'^2 außerhalb der Linse die Integrationsgrenzen z_a und z_b durch $-\infty$ und ∞ ersetzen konnten; ebenso stellt das erste Glied

$$\frac{1}{f} = \frac{\Phi'_b - \Phi'_a}{4\,\Phi_0} \tag{11}$$

die bekannte Formel von Davisson und Calbick[1]) für die Brechkraft einer Lochblende dar. Je nach dem Vorzeichen von $\Phi'_b - \Phi'_a$ kann eine Lochblendenlinse also sammelnd oder zerstreuend wirken; Einzellinsen oder Immersionslinsen sind hingegen nach (10) stets Sammellinsen.

3. Zur Herstellung achromatischer kurzer Linsen. Infolge der soeben gezeigten Unmöglichkeit, kurze zerstreuende *Einzellinsen* oder *Immersionslinsen* herzustellen, gelingt es auch nicht, sie chromatisch zu korrigieren. Aus Formel (10) entnimmt man nämlich, daß

$$\frac{1}{f^2}\,\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\Phi_0} = \frac{3}{8\Phi_0^3} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi'^2 \,\mathrm{d}z,$$

daß also die Brennweite mit wachsender Elektronengeschwindigkeit zunimmt. An dieser Tatsache ändert sich auch nichts, wenn wir in $1/f$ die bisher vernachlässigten Glieder $c_3/\Phi_0^3 + c_4/\Phi_0^4 + \cdots$ berücksichtigen: Das Hauptglied c_2/Φ_0^2 ist stets groß gegen die übrigen, was wir im Falle der Einzellinse noch zeigen wollen. Für die Einzellinse[2]) ist

$$\left.\begin{aligned} c_3^E &= -\tfrac{3}{8} \int_{-\infty}^{\infty} (\Phi - \Phi_0)\,\Phi'^2 \,\mathrm{d}z, \\ c_4^E &= \tfrac{9}{16} \int_{-\infty}^{\infty} (\Phi - \Phi_0)^2\,\Phi'^2 \,\mathrm{d}z - \tfrac{9}{256} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi'^2 \iint_{-\infty}^{z} \Phi'^2 \,\mathrm{d}z\,\mathrm{d}z\,\mathrm{d}z, \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

und man sieht unmittelbar, daß die Achromasiebedingung (7), in der man die dort vernachlässigten Glieder mit c_3 und c_4 ergänzt und $c_1^E = 0$ setzt, nicht erfüllbar ist; sie würde verlangen, daß

$$2\,c_2^E = -3\,\frac{c_3^E}{\Phi_0} - 4\,\frac{c_4^E}{\Phi_0^2} - \cdots \tag{13}$$

---

[1]) C. J. Davisson u. C. J. Calbick, Phys. Rev. **42**, 580, 1932. — [2]) Der obere Index E soll daran erinnern, daß die angegebenen Größen nur für die Einzellinse gelten.

wird. Aus (12) folgt jedoch, daß die hingeschriebenen Glieder der rechten Seite von der Größenordnung $\bar{\varepsilon} \cdot |c_2^E|$ bzw. $\bar{\varepsilon}^2 |c_2^E|$ sind, wo $\bar{\varepsilon}$ den Maximalwert von $|\varepsilon| = |\Phi/\Phi_0 - 1|$ bedeutet, daß also die rechte Seite nie gleich der linken sein kann.

Bei der Herstellung achromatischer kurzer Linsen ist man also auf Systeme von *Lochblendenlinsen* angewiesen, das sind Linsen, an die sich ein- oder beiderseitig ein Feld anschließt. Hier läßt sich eine chromatisch korrigierte *Zerstreuungslinse* sofort angeben: Da das Hauptglied von c_2, nämlich der in (10) auftretende Ausdruck

$$\tfrac{3}{16} \int_{z_a}^{z_b} \Phi'^2 \, \mathrm{d}z$$

positiv ist, erhält man nach (8) eine solche Linse, wenn man nur die Zusatzglieder in c_2 klein genug wählt und außerdem dafür sorgt, daß (7) besteht. Im Gegensatz zu Bedingung (13) für die Einzellinse ist (7) deshalb erfüllbar, weil c_1 unabhängig von c_2 sehr kleine Werte annehmen kann, so daß $\Phi_0 c_1$ wirklich gleich $-2 c_2$ werden kann.

Schwieriger ist es, eine *achromatische Sammellinse* anzugeben. Mit *einer* Lochblende ist sie nicht herstellbar. Zwar kann man erreichen, daß $c_2 < 0$ wird, wenn man bei $\Phi_b' > \Phi_a'$ [was zur Erzielung einer Sammellinse nach (8) erforderlich ist] noch $\Phi_a' > 0$ wählt. Da nur eine Lochblende vorhanden sein soll, gilt jetzt offenbar für die Feldstärke $-\Phi'$ innerhalb der Linse

$$0 < \Phi_a' < \Phi' < \Phi_b'. \tag{14}$$

Das Vorzeichen von c_2 erkennt man leicht, wenn man den Ausdruck (9) von c_2 in Integralform umschreibt und $\Phi_a = \Phi_0$ setzt:

$$c_2 = \tfrac{1}{16} \int_{z_a}^{z_b} [3(\Phi' - \Phi_b')\Phi' + (\Phi_a' - \Phi_b')\Phi' + (\Phi_a' - \Phi')\Phi_b'] \, \mathrm{d}z. \tag{15}$$

Hier ist nach (14) jede Klammer negativ, jeder hinter der Klammer stehende Faktor positiv, mithin $c_2 < 0$. Eine Abschätzung dieses Integrals[1]) zeigt, daß die Bedingung (7) in diesem Fall unerfüllbar ist, da $|c_2|$ klein gegen $\Phi_0 c_1$ ist.

Durch die Integraldarstellung (15) wird man jedoch auf eine Potentialform geführt, die eine aus zwei Lochblenden bestehende achromatische Sammellinse zu liefern vermag. In Fig. 1 ist der Potentialverlauf schematisch dargestellt; die Blenden wollen wir dabei

[1]) Man ersetze alle Klammern durch den (absolut) zu großen Ausdruck $\Phi_a' - \Phi_b'$.

als so eng annehmen, daß wir zur Berechnung der Brennweite das Potential durch den in der Figur gezeichneten Geradenzug ersetzen können. Indem wir zur Ausführung der Integration (9) die Punkte z_a und z_b mit den Blenden zusammenfallen lassen, erhalten wir

$$c_2 = \frac{z_b - z_a}{16}\left[3\,\Phi_i'^2 - \Phi_i'\,\Phi_a' - 3\,\Phi_i'\,\Phi_b' + \Phi_a'\,\Phi_b'\right],$$

wobei wir

$$\Phi_0 = \frac{\Phi_a + \Phi_b}{2}$$

gesetzt haben.

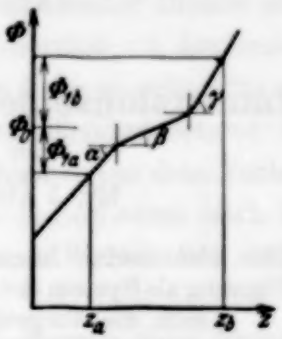


Fig. 1. Potentialverlauf einer achromatischen kurzen Sammellinse.

Machen wir nun den Ansatz

$$\Phi_b' = \Phi_a'(1+\delta), \qquad (16)$$

in dem wegen (7) $\delta \ll 1$ und wegen (8) $\delta > 0$ sein soll, so wird

$$c_2 \approx \frac{z_b - z_a}{16}(\Phi_i' - \Phi_a')(3\,\Phi_i' - \Phi_a').$$

Da c_2 für eine achromatische Sammellinse gemäß (8) negativ sein muß, muß also

$$\tfrac{1}{3}\Phi_a' < \Phi_i' < \Phi_a' \qquad (17)$$

sein. Ist Ungleichung (17) erfüllt, so liefert die Bedingung für Achromasie (7) für δ die Gleichung:

$$\delta = \frac{(z_b - z_a)\,\Phi_a'}{2\,\Phi_0}\left(1 - \frac{\Phi_i'}{\Phi_a'}\right)\left(3\,\frac{\Phi_i'}{\Phi_a'} - 1\right). \qquad (18)$$

Das in Fig. 1 gezeichnete Potential stellt also eine *achromatische kurze Sammellinse* der Brechkraft

$$\frac{1}{f_{\text{achr}}} = \frac{(z_b - z_a)\,\Phi_a'^2}{16\,\Phi_0^2}\left(1 - \frac{\Phi_i'}{\Phi_a'}\right)\left(3\,\frac{\Phi_i'}{\Phi_a'} - 1\right) \qquad (19)$$

dar, wenn zwischen den Feldstärken Φ_a', Φ_b' und Φ_i' die Beziehungen (16) bis (18) bestehen[1]).

Wir sehen aber aus dem Potentialverlauf Fig. 1, daß der so gefundenen chromatisch korrigierten Linse keine große praktische Bedeutung beizumessen ist, denn an den Strahlenverlauf im Innern der Linse, den wir an der Stelle $z = z_b$ abgebrochen und uns durch die Tangente an dieser Stelle ersetzt gedacht hatten, schließen sich in Wirklichkeit Parabeln an, die für die Teilchen verschiedener Geschwindigkeit verschieden sind.

[1]) Das in dem genannten Buche von Brüche und Scherzer in [III, 11] angegebene Potential einer achromatischen Linse geht aus unserem durch die Annahme $\Phi_i' = {}^1/_2\,\Phi_a'$ hervor. Unsere Ungleichung (17) ist allgemeiner.

(Aus dem Forschungs-Institut der AEG.)

Das elektrische Immersionsobjektiv als System der Braunschen Röhre.

Von **H. Johannson** in Berlin-Reinickendorf.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Mai 1934.)

Das elektrische Immersionsobjektiv (Elektronenmikroskop) wird in seiner Eignung als System der Braunschen Röhre diskutiert, und es wird untersucht, wie sich die Vergrößerung des Systems formelmäßig darstellen läßt.

Das seit längerer Zeit zur Abbildung von Glühkathoden benutzte Immersionsobjektiv, das aus zwei eng benachbarten Lochblenden gegenüber einer ebenen Kathode besteht (Fig. 1), ist kürzlich durch v. Ardenne[1]) als System für Braunsche Röhren empfohlen und hinsichtlich seiner Vergrößerung diskutiert worden. Dabei scheint der Autor übersehen zu haben, daß die allgemeinen Eigenschaften dieses Systems aus früheren Untersuchungen[2]) weitgehend bekannt sind, so daß es möglich ist anzugeben, wie man das System bauen muß, damit es sich für die Zwecke der Braunschen Röhre besonders eignet. Es möge daher kurz auf diese Frage eingegangen und anschließend im Hinblick auf die praktische Bedeutung des Objektivs die Darstellung der gemessenen Vergrößerungswerte durch eine Formel diskutiert werden.

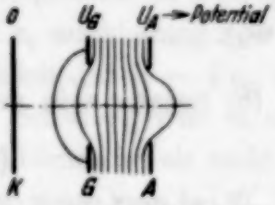


Fig. 1.
Einfaches Immersionsobjektiv mit Pontentialfeld bei $U_G/U_A = +0{,}1$.
K = Kathode,
G = Gitterblende,
A = Anodenblende.

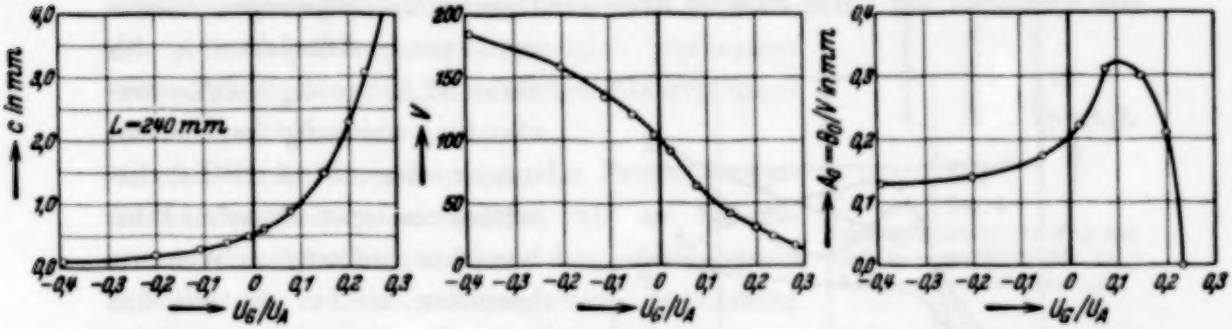
1. Wenn wir das *Immersionsobjektiv für die Braunsche Röhre* verwenden wollen, so müssen wir im Gegensatz zu seiner Benutzung im Elektronenmikroskop danach streben, ein System möglichst geringer Vergrößerung zu erhalten, das nahe der Kathode angeordnet sein soll und von dort ein kleines Bild eines kreisförmigen Strahlers (Kathode oder beleuchtete Blende) auf den Leuchtschirm projiziert.

Bei der Beurteilung eines solchen Projektionssystems darf nicht nur die Vergrößerung — wie es v. Ardenne getan hat — sondern muß ebenso auch die Güte der Abbildung betrachtet werden. Die drei meiner Arbeit entnommenen Kurven, die in Fig. 2 wiedergegeben sind, geben über die

[1]) M. v. Ardenne, ZS. f. Phys. **88**, 251, 1934. — [2]) H. Johannson, Ann. d. Phys. **18**, 385, 1933.

Frage der Vergrößerung *und* der Abbildungsgüte bei dem Objektiv Fig. 1 Aufschluß. Es sind der scharf abgebildete Kathodenbereich A_0, die Vergrößerung V und der Abstand c zwischen Kathode und erster Blende aufgetragen, wobei als Abszisse das Verhältnis von Potential an der ersten Blende U_G zu Anodenpotential U_A gewählt ist. Die Kurven gelten für ein System von 1 mm Blendendurchmesser und 1 mm Blendenabstand bei $L = 240$ mm Strahllänge zwischen Kathode und Schirm. Aus dem Verlauf von $A_0 = f(U_G/U_A)$ ergibt sich, daß man das System höchstens noch bei $U_G/U_A = 0{,}22$ verwenden wird, da bei noch höheren Werten der scharf abgebildete Kathodenbereich zu klein wird[1]).

Bereits dieses System vermag natürlich die Forderung eines kleinen, z. B. eines 1 mm großen Leuchtfleckes zu erfüllen, denn bei $c = 2{,}5$ mm



a) Abstand c von Kathode zur Gitterblende. b) Vergrößerung V. c) Scharf abgebildeter Kathodenbereich A_0.

Fig. 2.
Eigenschaften des Immersionsobjektivs in Abhängigkeit vom Quotienten von Gitterpotential U_G zu Anodenpotential U_A.

bzw. $U_G/U_A = 0{,}22$ wird $V = 30$, und damit wird ein Emissionsfleck auf der Kathode von $^1/_{30}$ mm auf dem Schirm gerade ein 1 mm großes Bild entwerfen. Wir können diesen Zahlenwert auch wirklich erreichen, da nach der Kurve Fig. 2c der zulässige scharfe Kathodenbereich $A_0 = {}^1/_{10}$ mm, d. h. dreimal so groß wie der Objektdurchmesser ist[1]). Befriedigen wird diese Lösung jedoch nicht, denn die Leuchtfleckhelligkeit und somit auch die Schreibgeschwindigkeit wird sehr zu wünschen übrig lassen.

Wir wollen uns daher fragen, welche Wege wir beschreiten müssen, um dieses Immersionsobjektiv für Braunsche Hochvakuumröhren brauchbarer zu machen. Wir wollen dabei wieder fordern, daß bei einer Strahlenlänge $L = 240$ mm der Leuchtfleckdurchmesser 1 mm beträgt. Zur Vervollkommnung unseres Systems führen zwei Wege:

[1]) Bei der Verwendung für die Braunsche Röhre genügt es natürlich, daß der Durchmesser der emittierenden Kathodenfläche kleiner ist als der scharf abgebildete Bereich A_0.

Zunächst erinnern wir uns an die elektronenoptische Gesetzmäßigkeit, daß die Vergrößerung auf die Hälfte sinkt, wenn wir bei gleicher Länge des Strahlenganges alle Dimensionen des Immersionsobjektivs auf das Doppelte vergrößern[1]). So haben wir bei $c = 5$ mm und 2 mm weiten Blenden in 2 mm Abstand voneinander bei $L = 240$ mm Länge des Strahlenganges 15fache Vergrößerung zu erwarten. Nun wird an Stelle des emittierenden Kathodendurchmessers von $^1/_{30}$ mm bei dem vergrößerten System der doppelte Durchmesser von $^1/_{15}$ mm wieder einen Kathodenfleck von 1 mm Durchmesser — jedoch mit vierfacher Leuchthelligkeit — hervorrufen.

Der zweite Weg besteht in der Erweiterung des scharf abgebildeten Kathodenbereiches A_0 durch Formgebung der Blenden. In der erwähnten Arbeit ist der hier in Fig. 3 wiedergegebene „Gütefaktor" η einer Anzahl von Systemen mit 1 mm-Blenden über der Brennweite aufgetragen. Dabei wird unter Gütefaktor η der Wert $B_0/L = A_0 \cdot V/L$ verstanden, worin B_0 den Durchmesser des auf dem Leuchtschirm erzeugten scharfen Bildbereiches bedeutet. Was wir brauchen, ist ein System, das bei großen Brennweiten f_r einen möglichst großen Gütefaktor η oder — in der bisherigen Ausdrucksweise — einen möglichst großen scharf abgebildeten Kathodenbereich A_0 hat. Das sind offensichtlich die Systeme *c* und *d*, deren eines (*c*) in Fig. 4 wiedergegeben ist. Bei diesen Systemen ist der Gütefaktor gegenüber dem bisher diskutierten einfachsten System *a* (Fig. 1) wesentlich vergrößert. Wenn wir wieder angeben: $L = 240$ mm und scharfer Bildbereich $B_0 = 3$ mm (d. h. dreimal so groß wie der 1 mm große Leuchtfleck), so bedeutet das Angabe des Gütefaktors $\eta = B_0/L = 0{,}013$. Daraus folgt nach Fig. 3: $1/f_r = 0{,}06$ mm^{-1} und daraus die Vergrößerung $V = L/f_r = 15$ gegenüber der Vergrößerung $V = 30$ des zuerst betrachteten Systems. Bei 1 mm weiten Blenden läßt sich mit diesem

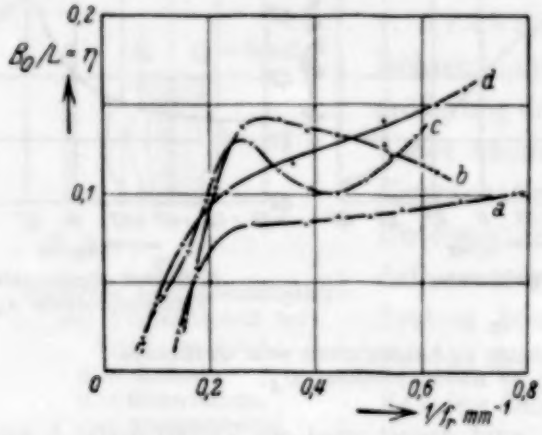


Fig. 3.
Gütefaktor η über der reduzierten Brechkraft $1/f_r$.

[1]) Gilt um so genauer, je kleiner die Länge des Systems, auf der Achse gemessen, gegenüber der Strahllänge ist. Näheres siehe in dem Buche Brüche-Scherzer, Geometrische Elektronenoptik [III, 2]. Berlin, Jul. Springer, 1934.

System also die vierfache Leuchthelligkeit als bei dem einfachen System mit ebenen Blenden erzielen.

Kombinieren wir nun die beiden betrachteten Möglichkeiten, d. h. vergrößern wir das System Fig. 4 auf das Doppelte, dann würde sich 7,5fache Vergrößerung und 16fache Leuchthelligkeit gegenüber dem zuerst besprochenen System ergeben. Würden wir die Systemdimensionen auf das Dreifache vergrößern, so hätten wir sogar nur noch mit rund fünffacher Vergrößerung, d. h. mit 36facher Leuchtfleckhelligkeit zu rechnen, wobei der Strahler selbst dann einen Durchmesser von 0,2 mm hätte.

Fig. 4
Immersionsobjektiv (Fig. 3c) mit hohem Gütefaktor bei kleinen Brechkräften $1/f_r$.

Wir erkennen daraus, daß das Immersionsobjektiv schon in den heute bekannten Formen, die sich zweifellos noch merklich verbessern ließen, als System der Braunschen Hochvakuumröhre brauchbar ist.

2. Wir kommen nun zu der *Vergrößerungsformel des Immersionsobjektivs*, wie sie bei gewissen Vereinfachungen aus dem Strahlensatz ableitbar ist. Diese näherungsweise Berechnung wurde kürzlich von v. Ardenne vorgeschlagen und für ein System mit Wehnelt-Zylinder um die Kathode benutzt. Nach Beseitigung[1]) einer willkürlichen Vereinfachung lautet sie in den bereits benutzten Buchstabenbezeichnungen:

$$V = \frac{L-a}{c+a}\sqrt{\frac{U_G}{U_A}},$$

V = Vergrößerung
L = Abstand Kathode—Schirm
c = Abstand Kathode—erste Blende
d = Abstand der beiden Blenden
$a = c + d/2$
U_G = Potential der ersten Blende
U_A = Anodenpotential
bezogen auf Kathode

Der Besitz einer einfachen Formel, die die Vergrößerung einer mit solchem System ausgestatteten Braunschen Röhre oder eines Elektronenmikroskops zu berechnen gestattet, ist zweifellos erwünscht. Wir wollen daher prüfen, wieweit die Formel das experimentelle Material darzustellen

[1]) Die von v. Ardenne angegebene Formel berücksichtigt nicht die Rückverlegung des Objektes durch das kathodennahe Beschleunigungsfeld. Sie führt zu Werten der Vergrößerung, die rund doppelt so groß sind wie die der hier angegebenen Formel. Vgl. auch E. Brüche, ZS. f. Phys., im Druck.

gestattet. In Fig. 5 ist zu diesem Zweck die Vergrößerung des Systems Fig. 1 bei $L = 24$ cm über c aufgetragen (Kurve a). Die dazu gezeichnete starke gestrichelte Kurve b ist nach der Formel errechnet[1]). Wir erkennen, daß die berechnete Kurve b bei kleinen Abständen, wie es v. Ardenne bereits betonte, keine Gültigkeit hat, da das in der Formel auftretende Verhältnis der Potentiale Null wird. Bei Übergang zu größeren Abständen wird die Anpassung besser, jedoch erst oberhalb $c = 3{,}5$ mm zufriedenstellend. Die Formel ist also bei großen c-Werten in der jetzt gegebenen Form an sich brauchbar, doch bleibt ihr Wert insofern zweifelhaft, als eine wünschenswerte Vorausberechnung der Vergrößerung mit ihr nicht möglich ist, da sie das Verhältnis U_G/U_A enthält, das erst aus dem Versuch selbst bestimmt werden muß.

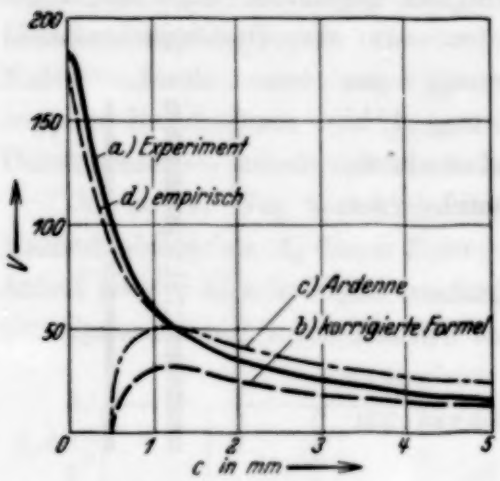


Fig. 5.
Vergleiche mit dem Experiment.

Will man eine Vergrößerungsformel des Immersionssystems von praktischem Wert aufstellen, so wird man die zwei Bedingungen stellen, daß die Formel erstens nur geometrische Daten enthält und zweitens bei kleinen *und* großen Entfernungen c Gültigkeit hat, d. h. für Braunsche Röhre *und* Elektronenmikroskop gilt. Dabei wird man — solange die Theorie noch keine ausreichenden Aussagen ermöglicht — von der experimentellen Kurve a ausgehen und eine rein beschreibende Darstellung versuchen.

Die Vergrößerungskurve a wird in erster Näherung durch eine achsenverschobene Hyperbel darstellbar sein. Wir setzen also etwa

$$V = \frac{K}{c + \frac{d}{2}} = \frac{K}{a},$$

wobei K noch ein unbestimmter Faktor ist. Da die Vergrößerung auch mit der Länge des Strahlenganges in erster Näherung linear wachsen wird, schreiben wir: $V = C \cdot L/a$. Versuchen wir die experimentellen Werte durch diese Funktion darzustellen, so erhalten wir mit $C = 0{,}37$ die fein gestrichelte

[1]) Die nach der ursprünglichen Formel v. Ardennes berechnete Kurve c liegt von $c = 1{,}25$ mm ab über der experimentellen Kurve und zeigt gerade bei großen c-Werten, wo sie am besten gelten sollte, besonders hohe prozentuale Abweichungen (z. B. 50 % bei $c = 5$).

Kurve d, die nur bei $c < 1$ mm überhaupt Abweichungen (unterhalb 10%) zeigt. Es ist zu erwarten, daß durch Funktionen dieser Art die Vergrößerungskurve jedes Immersionsobjektivs darstellbar ist.

Es sei abschließend noch besonders betont, daß wir in der Elektronenoptik, solange eine theoretische Behandlung der verschiedenen Systeme noch nicht gelingt, organische Experimentaluntersuchungen als Grundlage aller Überlegungen gebrauchen. Nur wenn wir genaue Angaben über Vergrößerungs- und Abbildungsgüte in Abhängigkeit vom Aufbau der Systeme besitzen, werden wir optimale Systeme bauen und so den Weg zur Braunschen Hochvakuumröhre mit vollem Erfolg beschreiten können.

Zur Theorie der anomalen α-Streuung.

Von **Paul Wenzel** in Prag.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Juni 1934.)

Es wird ein einfaches Kriterium entwickelt, welches die Drehimpulse der in den Kern eindringenden α-Teilchen aus der Messung der anomalen α-Strahlstreuung (unter großen Winkeln an leichten Kernen) zu ermitteln gestattet.

§ 1. Problemstellung. Im Hinblick auf die systematische Untersuchung der Struktur der leichten Atomkerne ist es erforderlich, außer den bisher ausschließlich in Betracht gezogenen energetischen Verhältnissen auch die Drehimpulse aller in Frage kommenden Kernzustände zu berücksichtigen. Es erscheint daher wünschenswert, ein einfaches Kriterium zu gewinnen, welches auf Grund von Messungen der anomalen Streuung Aussagen über den Drehimpuls der reagierenden Kernbestandteile zu machen gestattet. Eine solche Kenntnis wird uns nämlich in die Lage versetzen, weit eingehendere Schlüsse über das Verhalten der Kerne bei der Atomzertrümmerung zu ziehen, als dies bisher möglich war.

Die folgenden Entwicklungen werden durch den Umstand ermöglicht, daß die anomale Streuung von Teilchen vorgegebenen Drehimpulses sich von einer einzigen phänomenologischen Phasenkonstante abhängig erweist (bzw., falls die Kerne bei den betrachteten Prozessen sich umwandeln können, von deren zwei). Treffen wir die vereinfachende Annahme (deren Berechtigung sich weiter unten erweisen wird), daß bei der anomalen α-Strahlstreuung jeweils Teilchen eines bestimmten Drehimpulses vornehmlich mit dem Kern in Beziehung treten, so ergibt sich für die Streuung unter einem vorgegebenen Winkel bei jeder Geschwindigkeit ein Maximalwert, welcher unabhängig von dem speziellen Kernmodell berechnet werden kann. Es wird nun gezeigt, wie sich die erwähnten Maximalwerte für jeden Drehimpuls als Funktion der Geschwindigkeit gewinnen lassen. Wir gelangen so bei leichten Kernen für die einzelnen Drehimpulsquantenzahlen zu sehr stark voneinander verschiedenen Maximalkurven, welche Majoranten für die zu erwartende anomale Streuung darstellen. Am Beispiel der von Rietzler[1]) bisher gemessenen Werte wird gezeigt, daß diese Maximalkurven eine zwangslose Interpretation der Meßresultate gestatten. Daraus können wir schließen, daß das hier eingeschlagene Verfahren ein brauchbares Hilfsmittel bei der systematischen Untersuchung der an leichten Kernen vorliegenden Verhältnisse liefern wird.

[1]) W. Rietzler, Proc. Roy. Soc. London (A) **134**, 154, 1931.

§ 2. Die Streuformel. Für die Streuung eines materiellen z-fach geladenen Teilchens in einem Coulombfeld der Ladung Ze (e bedeutet das elektrische Elementarquantum) liefert die Schrödingersche Theorie nach Gordon[1]) in Relativkoordinaten asymptotisch:

$$\psi^* = \sum_l G_l \cdot \psi_l^* = \frac{e^{i\left(kr - \frac{1}{kb}\log\text{nat}\,2kr\sin^2\frac{\vartheta}{2} + \pi + 2\sigma_0\right)}}{2k^2 br\sin^2\frac{\vartheta}{2}}. \tag{1}$$

Die Partialwellen ψ_l^* sind die auslaufenden Wellen entsprechenden Lösungen der Schrödinger-Gleichung im Coulombfeld

$$\psi_l^* = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \cdot \frac{1}{k}\, i^l (2l+1) \cdot \chi_l^{(+)}(r) \cdot P_l(\cos\vartheta),$$

wobei

$$\chi_l^{(+)}(r) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \frac{1}{r} \cdot e^{i\left(kr - \frac{1}{kb}\log\text{nat}\,2kr - \frac{l+1}{2}\pi + \sigma_l\right)},$$

die Größen G_l die Streukoeffizienten

$$G_l = \frac{1}{2}\left(e^{2i\sigma_l} - 1\right). \tag{2}$$

In obigen Formeln bedeuten: ϑ den Streuwinkel,

$$k = \frac{2\pi}{h} \cdot \sqrt{2\mu\varepsilon} \tag{3a}$$

die Wellenzahl,

$$\mu = \frac{m}{1 + \frac{m}{M}}, \quad \varepsilon = \frac{E}{1 + \frac{m}{M}} \tag{3b}$$

reduzierte Masse und Energie (m, M Masse des gestreuten bzw. streuenden Teilchens),

$$b = \frac{h^2}{4\pi^2 zZe^2} \tag{3c}$$

den Bohrschen Radius, σ_l die Phase der komplexen Γ-Funktion

$$\Gamma\left(\frac{i}{kb} + l + 1\right) = \left|\Gamma\left(\frac{i}{kb} + l + 1\right)\right| \cdot e^{i\sigma_l}. \tag{3d}$$

Aus (1) ergibt sich für den Streuquerschnitt in ein vorgegebenes Winkelintervall

$$\mathrm{d}Q(\vartheta,\varphi) = \frac{z^2 Z^2 e^4}{16\varepsilon^2 \sin^4\frac{\vartheta}{2}} \cdot \sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta\,\mathrm{d}\varphi \tag{4}$$

[1]) Gordon, ZS. f. Phys. **48**, 180, 1928.

das bekannte Rutherfordsche Streugesetz, welches bei schweren Kernen durch die Erfahrung bestätigt wird. Im Falle leichter Kerne treten durch die endliche Kernausdehnung bedingte Abweichungen von (4) auf, welche sich insbesondere bei der Beobachtung unter großen Streuwinkeln bemerkbar machen.

Von den zu erwartenden Streuanomalien können wir uns in der Weise Rechenschaft geben, daß wir in der Gordonschen Streuformel die l-te Partialwelle, die wir als vom streuenden Kern besonders stark beeinflußt ansehen, modifizieren, indem wir den l-ten Streukoeffizienten G_l durch

$$C_l = G_l + D_l \tag{5}$$

ersetzen. Den unbekannten Koeffizienten der Kerneigenstreuung D_l schreiben wir in der Form

$$D_l = |D_l| \cdot e^{i\delta_l}. \tag{6}$$

Bilden wir nun das Verhältnis des Querschnittes der anomalen Streuung zu jenem der Rutherfordschen

$$\Sigma_l = \frac{|\psi^* + D_l \psi_l^*|^2}{|\psi^*|^2},$$

so ergibt sich folgender von Beck angegebene Ausdruck [1]):

$$\left.\begin{aligned} \Sigma_l = 1 &+ 4(kb)^2 \sin^4\frac{\vartheta}{2}(2l+1)^2 \cdot |D_l|^2 \cdot P_l^2(\cos\vartheta) \\ &+ 4kb\sin^2\frac{\vartheta}{2}(2l+1)\cdot|D_l|\cdot P_l(\cos\vartheta) \\ &\cdot \sin\left(2\sigma_0 - \sigma_l - \delta_l - \frac{1}{kb}\log\text{nat}\sin^2\frac{\vartheta}{2}\right), \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

welchen wir unseren weiteren Überlegungen zugrunde legen wollen.

Stellen wir C_l analog D_l, vgl. (6), in der Form

$$C_l = |C_l| \cdot e^{i\gamma_l}$$

dar, so liefert die Schrödingersche Theorie als Ausdruck für die Bilanz der Teilchen l-ter Ordnung (d. h. vom Drehimpuls $l \cdot h/2\pi$) folgende Bedingung:

$$|C_l| = -\cos\gamma_l. \tag{8}$$

Wegen $|C_l| \geqq 0$ bedeutet dies, daß γ_l zwischen $\pi/2$ und $3\pi/2$ liegen muß. Um uns von dieser Beschränkung zu befreien, definieren wir C_l durch

$$\left.\begin{aligned} \frac{\pi}{2} \leqq \gamma_l \leqq \frac{3\pi}{2}, &\quad |C_l| = -\cos\gamma_l, &\quad \text{arc}\, C_l = \gamma_l, \\ -\frac{\pi}{2} \leqq \gamma_l \leqq +\frac{\pi}{2}, &\quad |C_l| = +\cos\gamma_l, &\quad \text{arc}\, C_l = \gamma_l + \pi_l. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

[1]) G. Beck, Handb. f. Radiologie VI/1, 2. Auflage, § 25.

Daher ergibt sich unter Benutzung von (2) aus (5) durch leichte Umformung:

$$D_l = -\cos\gamma_l \cdot e^{i\gamma l} - i\sin\sigma_l \cdot e^{i\sigma l}. \tag{10}$$

Setzen wir dies in (6) ein, so erhält man nach kurzer Rechnung:

$$|D_l| = \pm\cos(\gamma_l - \sigma_l), \quad \operatorname{tg}\delta_l = \operatorname{tg}(\gamma_l + \sigma_l).$$

Daraus resultiert schließlich folgende Darstellung von D_l:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\pi}{2} \leqq \gamma_l - \sigma_l \leqq \frac{3\pi}{2}, \quad |D_l| = -\cos(\gamma_l - \sigma_l), \ \delta_l = \gamma_l + \sigma_l, \\ &-\frac{\pi}{2} \leqq \gamma_l - \sigma_l \leqq +\frac{\pi}{2}, \ |D_l| = +\cos(\gamma_l - \sigma_l), \ \delta_l = \gamma_l + \sigma_l + \pi. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

(11) liefert uns den Ausdruck (7) in der Form:

$$\left.\begin{aligned} \Sigma_l = 1 &+ 4(kb)^2 \cdot \sin^4\frac{\vartheta}{2} \cdot (2l+1)^2 \cdot \cos^2(\gamma_l - \sigma_l) \cdot P_l^2(\cos\vartheta) \\ &- 4kb\sin^2\frac{\vartheta}{2} \cdot (2l+1) \cdot \cos(\gamma_l - \sigma_l) \cdot P_l(\cos\vartheta) \\ &\cdot \sin\left[2(\sigma_0 - \sigma_l) - \gamma_l - \frac{1}{kb}\log\text{nat}\sin^2\frac{\vartheta}{2}\right]. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Man erkennt, daß (12) als einzige theoretisch nicht ermittelbare Größe die Phase γ_l enthält, welche von der speziellen Gestalt des Kernfeldes abhängt. Dieser Umstand erleichtert die folgenden Betrachtungen wesentlich, da wir, wenn wir γ_l seinen gesamten Wertebereich durchlaufen lassen, direkt einen Überblick über die möglichen anomalen Streuvorgänge gewinnen. Insbesondere werden wir im folgenden diejenigen Werte von γ_l aufsuchen, welche dem Maximum von Σ_l entsprechen.

§ 3. Die Maximalkurven. Eine Diskussionsmöglichkeit der Formel (12) ergibt sich, wenn wir die Maxima jenes Ausdrucks als Funktion der unbekannten Phase γ_l zu ermitteln suchen. Man erhält da nach kurzer Rechnung folgende Bestimmungsgleichung für $\gamma_l^{\max}$:

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{tg} 2\gamma_l^{\max} &= \frac{A_l(\vartheta)\cdot\sin 2\sigma_l + \cos\left(2\sigma_0 - \sigma_l - \frac{1}{kb}\log\text{nat}\sin^2\frac{\vartheta}{2}\right)}{A_l(\vartheta)\cdot\cos 2\sigma_l - \sin\left(2\sigma_0 - \sigma_l - \frac{1}{kb}\log\text{nat}\sin^2\frac{\vartheta}{2}\right)} \\ A_l(\vartheta) &= kb\cdot(2l+1)\cdot\sin^2\frac{\vartheta}{2}\cdot P_l(\cos\vartheta). \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

(13) läßt sich nun bei vorgegebenen z, Z, l, ϑ und v numerisch auswerten und liefert, in (12) eingesetzt, die zugehörigen Maximalwerte von Σ_l.

Insbesondere wurde die Abhängigkeit der Größe $\Sigma_l^{\max}$ von der Einfallsgeschwindigkeit v von α-Teilchen ($z = 2$) in dem praktisch wichtigen Ge-

schwindigkeitsbereich von $1{,}2 \cdot 10^9$ cm/sec bis $2{,}0 \cdot 10^9$ cm/sec untersucht. Es ergibt sich da für jede bestimmte Streusubstanz Z, jeden Streuwinkel ϑ und jede Partialwelle l eine Kurve, welche wir „Maximalkurve" nennen wollen. Eine Maximalkurve zeigt uns also in jedem ihrer Punkte an, wie groß die anomale Streuung für die betreffende Geschwindigkeit höchstens sein kann; d. h. diese Kurven sind nicht etwa mit den tatsächlich auf-

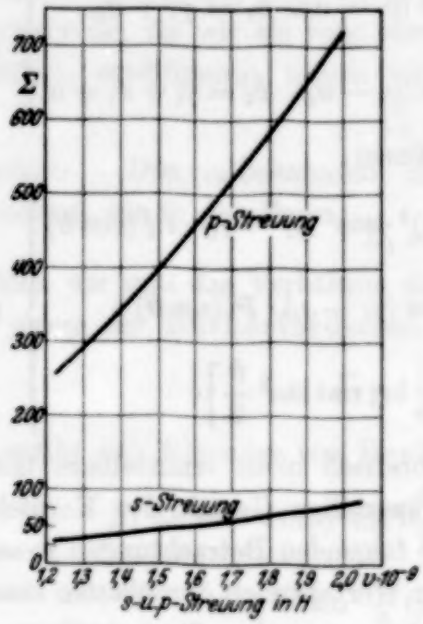


Fig. 1.

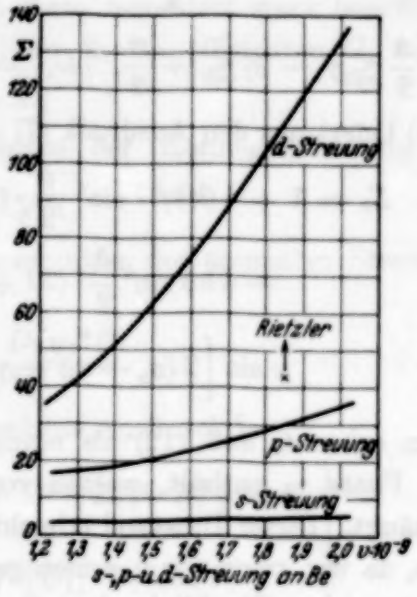


Fig. 2.

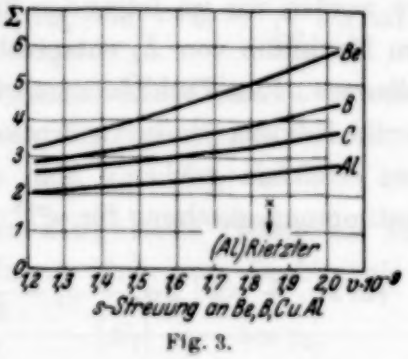


Fig. 3.

tretenden Streukurven (als Funktion der Geschwindigkeit) zu identifizieren, sondern sie stellen Majoranten für dieselben dar: bei jener Geschwindigkeit v, wo $\gamma_l^{\max}$ der wirklichen Kernstruktur entspricht, wird die experimentelle Kurve die theoretische berühren, im übrigen wird sie unter der letzteren verlaufen.

Die Fig. 1 bis 3 geben eine Anzahl der — der Einfachheit halber für $\vartheta = 180^0$ — berechneten Kurven wieder, und zwar Fig. 1 die s- und

p-Streuung ($l = 0,1$) in Wasserstoff ($Z = 1$), Fig. 2 die s-, p-, d-Streuung ($l = 0, 1, 2$) in Beryllium ($Z = 4$), Fig. 3 die vier s-Kurven in Be, B, C, Al ($Z = 4, 5, 6, 13$). In Fig. 2 und 3 sind überdies zwei von Rietzler[1]) experimentell ermittelte Punkte eingetragen. Man entnimmt aus den Figuren einige einfache Gesetzmäßigkeiten. Zunächst sind die Kurven verschiedener Ordnungszahl l bei festem Z stark voneinander verschieden, ein Umstand, der später (§ 5) wesentlich zu benutzen sein wird. Ferner nimmt bei festgehaltener Kernladungszahl Z, also einer bestimmten Streusubstanz, die Streuung mit wachsendem Drehimpuls stark zu (vgl. Fig. 1, 2, ferner auch 4, 5); vergleichen wir umgekehrt Teilchen eines bestimmten Drehimpulses bezüglich ihrer Streuung durch verschiedene Substanzen, so ergibt sich Abnahme der Streuung mit wachsender Kernladungszahl (vgl. Fig. 3). Für große Z nähern sich die Kurven der Geraden $\Sigma = 1$, so daß selbst im Falle einer Resonanz bei schweren Kernen keine großen Anomalien zu erwarten wären.

Da der Ausdruck

$$kb = \frac{h}{2\pi z Z e^2} \cdot \sqrt{\frac{2\varepsilon}{\mu}} = \frac{hv}{2\pi z Z e^2},$$

von welchem bei festem ϑ die Größe $\Sigma_l^{\max}$ allein bestimmt wird, vgl. (3a), (3c), (3d), (12), (13), außer von der Geschwindigkeit v nur noch von dem Produkt der Kernladungszahlen $z \cdot Z$ abhängt, gelten die berechneten Kurven auch für die Streuung von Protonen oder Deutonen ($z = 1$) in He, O, Ne, Mg und Fe ($Z = 2, 8, 10, 12, 26$). Es entsprechen also die Maximälkurven der Figuren

Fig. 1	Fig. 2	Fig. 4	Fig. 5
He	O	Ne	Mg

der Streuung in den angegebenen Substanzen, die Al-Kurve in Fig. 3 der Streuung in Fe.

§ 4. Einfluß der Absorption. Da die anomale Streuung in vielen Fällen von Kernumwandlungsprozessen (Teilchenabsorption) begleitet ist, haben wir noch zu untersuchen, inwiefern die in den vorangehenden Paragraphen erhaltenen Resultate durch die Absorption beeinflußt werden können.

---

[1]) W. Rietzler, Proc. Roy. Soc. London (A) **134**, 154, 1931.

Bezeichnen wir mit α_l den in l-ter Ordnung absorbierten Bruchteil der einfallenden Teilchen

$$\alpha_l = \frac{|\tfrac{1}{2}|^2 - |\tfrac{1}{2} + C_l|^2}{|\tfrac{1}{2}|^2},$$

so tritt an die Stelle von (8) die Beziehung

$$|C_l| = -\tfrac{1}{2}\left(\cos\gamma_l - \sqrt{\cos^2\gamma_l - \alpha_l}\right), \tag{14}$$

welche die für den Fall der Absorption verallgemeinerte Formel für die Teilchenbilanz darstellt. (9) ist zu ersetzen durch

$$\frac{\pi}{2} \leqq \gamma_l \leqq \frac{3\pi}{2},$$

$$|C_l| = -\tfrac{1}{2}\left(\cos\gamma_l - \sqrt{\cos^2\gamma_l - \alpha_l}\right), \quad \arc C_l = \gamma_l, \tag{15a}$$

$$-\frac{\pi}{2} \leqq \gamma_l \leqq +\frac{\pi}{2},$$

$$|C_l| = +\tfrac{1}{2}\left(\cos\gamma_l + \sqrt{\cos^2\gamma_l - \alpha_l}\right), \quad \arc C_l = \gamma_l + \pi. \tag{15b}$$

Nach (15a), (15b) ist γ_l hier der Einschränkung

$$\cos^2\gamma_l \geqq \alpha_l$$

unterworfen, reduziert sich also im extremsten Falle $\alpha_l = 1$ sogar auf die beiden einzelnen Werte $0, \pi$. (10) nimmt — etwa im Falle (15a) — die Gestalt

$$D_l = -\tfrac{1}{2}\left(\cos\gamma_l - \sqrt{\cos^2\gamma_l - \alpha_l}\right) e^{i\gamma_l} - i \sin\sigma_l \cdot e^{i\sigma_l} \tag{16}$$

an; der etwas kompliziertere Bau dieses Ausdruckes macht es unmöglich, eine (11) entsprechende Darstellung von D_l anzugeben. Folglich können keine einfachen Analoga der Formeln (12) und (13) aufgestellt werden.

Wir können aber die Abweichungen von (13) in der Weise untersuchen, daß wir uns auf kleine Werte von α_l beschränken und diese durch eine Störungsrechnung berücksichtigen; d. h. wir berechnen $\gamma_l^{\max}$ ohne Absorption gemäß (13) und setzen diesen Wert in die durch Einführung einer kleinen Absorption etwas modifizierten Ausdrücke für $|D_l|$ bzw. δ_l ein. Zu diesem Zwecke entwickeln wir C_l — etwa gemäß (13b); man überlegt aber sogleich, daß (15a) dasselbe Resultat gibt — nach der kleinen Größe α_l:

$$C_l = +\tfrac{1}{2} \cdot \cos\gamma_l \left(1 + \sqrt{1 - \frac{\alpha_l}{\cos^2\gamma_l}}\right) \cdot e^{i(\gamma_l + \pi)},$$

$$= -\cos\gamma_l \cdot \left(1 - \frac{1}{4}\frac{\alpha_l}{\cos^2\gamma_l}\right) \cdot e^{i\gamma_l}\,^{1}).$$

---

[1]) Man erkennt, daß an Stelle von $\alpha_l \ll 1$ besser $\frac{\alpha_l}{\cos^2\gamma_l} \ll 1$ zu fordern ist.

Dies in (16) eingeführt liefert in erster Näherung zunächst:

$$|D_l|^2 = \cos^2(\gamma_l - \sigma_l) - \frac{\alpha_l}{2}\frac{\cos(\gamma_l - \sigma_l)\cdot\cos\sigma_l}{\cos\gamma_l} \tag{17a}$$

$$\operatorname{tg}\delta_l = \operatorname{tg}(\gamma_l + \sigma_l) + \frac{\alpha_l}{4}\frac{\sin\sigma_l}{\cos^2(\gamma_l+\sigma_l)\cdot\cos(\gamma_l-\sigma_l)\cdot\cos\gamma_l}. \tag{17b}$$

Daraus folgt weiter

$$|D_l| = \cos(\gamma_l - \sigma_l) - \frac{\alpha_l}{4}\cdot\frac{\cos\sigma_l}{\cos\gamma_l}, \tag{17c}$$

und mit der Bezeichnung

$$\delta_l = \delta_l^0 + \varepsilon_l^{1})$$

der Phasenunterschied

$$\varepsilon_l = \frac{\alpha_l}{4}\frac{\sin\sigma_l}{\cos(\gamma_l-\sigma_l)\cdot\cos\gamma_l}. \tag{17d}$$

Setzen wir (17a), (17c), (17d) in (7) ein und nennen wir den ohne Absorption berechneten Wert (12) des Verhältnisses der anomalen zur Rutherfordschen Streuung Σ_l^0, so erhalten wir schließlich folgende Formel für die Größe Σ_l:

$$\begin{aligned}\Sigma_l = \Sigma_l^0 - \frac{\alpha_l}{2}\cdot\frac{1}{\cos\gamma_l}\Big\{&4(kb)^2\cdot\sin^4\frac{\vartheta}{2}(2l+1)^2\cdot P_l^2(\cos\vartheta)\\ &\cdot\cos(\gamma_l-\sigma_l)\cdot\cos\sigma_l + 2kb\sin^2\frac{\vartheta}{2}(2l+1)\cdot P_l(\cos\vartheta)\\ &\cdot\sin\Big[2\sigma_0 - \sigma_l - \gamma_l - \frac{1}{kb}\log\text{nat}\sin^2\frac{\vartheta}{2}\Big]\Big\}.\end{aligned} \tag{18}$$

Auf Grund von (18) können wir die anomale Streuung auch bei Anwesenheit einer kleinen Absorption — falls uns γ_l bekannt ist — angeben.

Die wichtige Frage, ob durch die Absorption $\Sigma_l^{\max}$ vergrößert oder verkleinert wird, läßt sich allerdings allgemein mit Hilfe von (18) nicht entscheiden. In speziellen Fällen kann man dies aber immer durch numerische Auswertung obigen Ausdrucks feststellen. So ergibt sich, daß in den im nächsten Paragraphen zu besprechenden experimentell untersuchten Fällen stets eine geringe Verkleinerung von $\Sigma_l^{\max}$ aus (18) resultiert.

§ 5. Vergleich mit der Erfahrung. Wie bereits erwähnt wurde (vgl. § 3), ist es für den Vergleich der theoretisch ermittelten Maximalkurven — einer bestimmten Substanz — mit den experimentell gewonnenen günstig, wenn die Maximalkurven verschiedener Ordnung weit voneinander entfernt sind; denn sonst wird man allfällige Maxima der experimentellen Kurven

[1]) Durch den Index Null sei der ungestörte Wert gekennzeichnet.

nicht eindeutig den Maximalkurven zuordnen können. Daß dies tatsächlich der Fall ist, haben bereits die Fig. 1 und 2 gezeigt; dasselbe Verhalten lassen die Fig. 4 und 5 erkennen.

Noch klarer tritt diese Tatsache in Erscheinung, wenn wir die von Rietzler[1]) gemessenen Kurven, welche in den Fig. 4, 5 (Streuung in B und C) gestrichelt eingezeichnet sind — die Kreuze entsprechen den einzelnen Meßpunkten —, betrachten. Man erkennt ohne weiteres, daß das Maximum in C bei $v \sim 1{,}6 \cdot 10^9$ cm/sec der p-Streuung zuzuordnen ist;

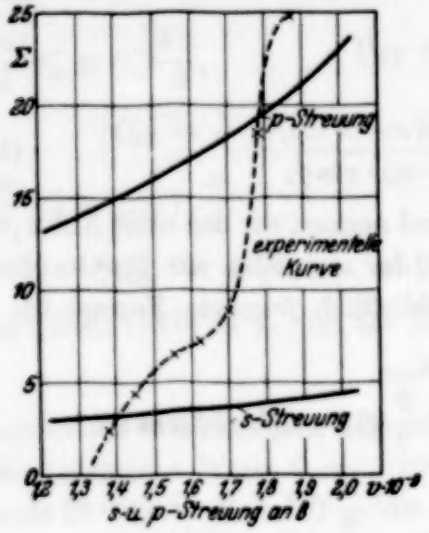


Fig. 4.

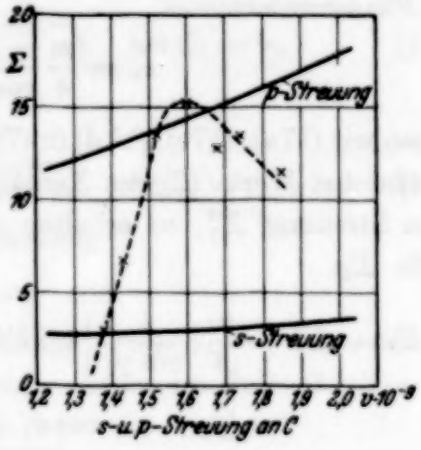


Fig. 5.

ebenso entspricht das erste Maximum in Fig. 4 bei $v \sim 1{,}55 \cdot 10^9$ cm/sec einer s-, das zweite bei $v \sim 1{,}85 \cdot 10^9$ cm/sec einer p-Streuung. Die Überschreitung der zugehörigen Maximalkurven erklärt sich aus den großen Halbwertsbreiten der Resonanzstellen; d. h. etwa bei $v \sim 1{,}55 \cdot 10^9$ cm/sec ist eben nicht nur der in Resonanz befindliche s-Zustand angeregt, sondern auch teilweise noch der p-Zustand[2]). Eine Zuordnung der beiden einzelnen an Be und Al (Fig. 2, 3) gemessenen Punkte zu irgendwelchen Kurven ist natürlich nicht eindeutig möglich, weil wir ja nicht wissen, ob dieselben Maximis entsprechen.

Da die Zuordnung der Maxima zu den Majoranten in eindeutiger Weise möglich ist, können wir die letzteren tatsächlich zur Interpretation der

---

[1]) W. Rietzler, Proc. Roy. Soc. London (A) **134**, 154, 1931. — [2]) Eine genauere Behandlung wäre natürlich in der Weise möglich, daß wir in (7) zwei Partialwellen gleichzeitig als vom Kern beeinflußt ansehen. Im Falle von B ist überdies noch zu beachten, daß in den Experimenten eine Superposition der Streuung an beiden Isotopen B_{10} und B_{11} zur Beobachtung gelangt.

vorliegenden Experimente benutzen. Wenn also ein Maximum einer experimentellen Kurve der l-ten Majorante entspricht, so bedeutet dies, daß der streuende Kern bei der betreffenden Geschwindigkeit gerade mit den Teilchen des Drehimpulses l in Reaktion tritt; mit anderen Worten: es dringen bei dieser Geschwindigkeit vorwiegend die Teilchen des Drehimpulses l in den Kern ein[1]). Beispielsweise können wir aus Fig. 5 schließen, daß bei einer Geschwindigkeit $v \sim 1{,}6 \cdot 10^9$ cm/sec der α-Teilchen gerade jene mit dem Drehimpuls 1 mit dem C-Kern hauptsächlich in Beziehung treten.

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, daß die anomale Streuung l-ter Ordnung im Falle elastischer Streuprozesse nur von einem einzigen, die unbekannten Kerneigenschaften enthaltenden Parameter abhängt (§ 2).

2. Es werden für die Streuung an mehreren leichten Elementen unter einem Winkel $\vartheta = 180^0$ die Maximalwerte, welche vom speziellen Kernmodell unabhängig sind, als Funktion der Einfallsgeschwindigkeit berechnet (§ 3).

3. Es wird gezeigt, wie im Falle von Kernumwandlungen die Teilchenabsorption zu berücksichtigen ist. In den für uns interessanten Fällen kann der Einfluß der Absorption vernachlässigt werden (§ 4).

4. Die gewonnenen Maximalkurven lassen sich dazu benutzen, die Drehimpulse der in den Kern eindringenden α-Teilchen zu ermitteln. Dies wird speziell an Hand der Rietzlerschen Meßresultate an B und C näher ausgeführt (§ 5).

Herrn Dr. G. Beck danke ich für mehrfache Diskussionen über das behandelte Thema.

Prag, Institut für theoretische Physik der Deutschen Universität, am 31. Mai 1934.

---

[1]) Im allgemeinen entspricht nämlich einem Maximum der Streuamplitude im Außenraum auch ein solches im Innern des Streugebietes.

Über Reichweite und Absorption natürlicher H-Strahlen.

Von **Erich Frank** in Halle a. d. Saale.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juli 1934.)

Unter Verwendung des Hoffmannschen Duantelektrometers wurden die durch Stoß von Po-α-Teilchen aus Paraffinfolien verschiedener Dicke ausgelösten natürlichen H-Strahlen untersucht. Die Reichweitegruppen, die bei Absorptionsmessungen mit absorbierenden Medien von verschiedenem Atomgewicht erhalten wurden, sind durch den Stoßmechanismus zwischen α- und H-Teilchen bedingt. Die Meßergebnisse wurden mit älteren Szintillationsmessungen von E. Rona verglichen.

Einführung. Durch die in neuerer Zeit in größerem Umfange aufgenommenen Untersuchungen von künstlichen Kernumbauprozessen, bei denen die exakte Messung der Energie der einzelnen Kernbestandteile, insbesondere der Kernprotonen, von größter Wichtigkeit ist, erscheint es wünschenswert, das Bremsvermögen verschiedener Substanzen gegenüber schnellen Protonen zu bestimmen. Bei der Seltenheit dieser künstlichen Kernumbauprozesse ist eine Bestimmung der Energie der H-Strahlen nur durch Messung ihrer Absorbierbarkeit möglich, nicht aber, wie bei α-Strahlen, durch direkte v-Bestimmung mittels elektrischer und magnetischer Methoden. Zu den Messungen der Absorbierbarkeit von H-Strahlen wurde als Repräsentant eines Mediums mit geringem Atomgewicht der Glimmer, für höheres Atomgewicht Zinn und Gold verwandt.

Meßanordnung. Die Grundlage der Meßanordnung bildet das Hoffmannsche Duantelektrometer in der von G. Hoffmann und H. Pose angegebenen Anordnung[1]) zusammen mit einer für die Messung einzelner H-Strahlen geeignet dimensionierten Ionisationskammer.

Fig. 1 zeigt den evakuierbaren Aufsatz, der die H-Strahlkammer enthält. Bei F_1 befindet sich die Paraffinfolie, bei P das Poloniumpräparat, bei F_2 die Glimmerfolie für die Sekundärabsorption. Gegen die Ionisationskammer ist der Aufsatz durch eine Ni-Folie von 10 μ Dicke abgeschlossen. Der übrige Aufbau der Apparatur entspricht im wesentlichen den früheren Anwendungen. Unter der Annahme, daß für schnelle H-Teilchen die Geigersche Beziehung

$$v_a^3 = a\, R_a$$

[1]) G. Hoffmann u. H. Pose, ZS. f. Phys. **56**, 405, 1929.

erfüllt ist, errechnet sich mit dem aus der Theorie folgenden Werte

$$v_H = \tfrac{8}{5} v_a \cos\Theta$$

die Reichweite der gestoßenen H-Teilchen zu

$$R_H = 4{,}1 \cdot R_a \cdot \cos^3\Theta,$$

wo Θ der Winkel zwischen der ursprünglichen Flugrichtung des stoßenden α-Teilchens und derjenigen des gestoßenen Kernes ist. Die Konstante $a = A\,\frac{e^2}{m}$, worin A eine vom bremsenden Medium abhängige Konstante, e die Ladung und m die Masse des Korpuskularstrahles bedeutet, hat für α- und H-Strahlen denselben Wert. Um zu erreichen, daß bei gegebener α-Strahlreichweite das H-Strahlreichweitenintervall möglichst klein wird, muß daher der Winkel Θ möglichst klein sein.

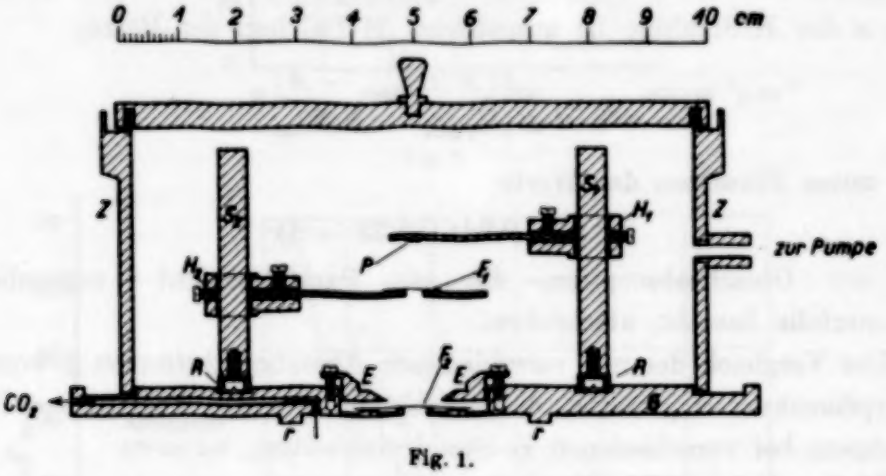


Fig. 1.

Aus einer unendlich dünnen H-Strahlquelle würde also für zentralen Stoß ($\Theta = 0$) von Po-α-Strahlen ($R_a = 3{,}72$ cm in Luft von Normalzustand) eine H-Strahlung mit scharf definierter Reichweite von 15,25 cm ausgelöst werden. Um nun ein möglichst breites Intervall der H-Strahlreichweiten zu überstreichen, wurde bei weitgehend engem Winkelbereich eine Paraffinfolie von 1,82 cm Luftäquivalent Dicke gewählt. Die Reichweiteverteilung der H-Teilchen geht dann so vor sich: Die energiereichsten H-Teilchen werden durch elastischen Stoß der energiereichsten α-Teilchen, die ohne Zwischenschaltung von Primärabsorption mit streng definierter Reichweite auf die Paraffinfolie treffen, in der obersten, dem α-Präparat zugekehrten Schicht der H-Strahlquelle ausgelöst. In demselben Maße, in dem die α-Teilchen tiefer in die Paraffinschicht eindringen, verringert sich ihre Energie und damit auch die Energie der in diesen Tiefen der

Paraffinschicht erzeugten H-Teilchen. Man erhält also einen Integraleffekt, der von α-Teilchen der Maximalreichweite bis zu der durch die Dicke der Paraffinfolie gegebenen Minimalreichweite ausgelöst wird. Bei Verwendung einer Paraffinfolie, die so dick ist, daß die auftreffenden α-Teilchen in ihr vollständig abgebremst werden, erstreckt sich das H-Strahlreichweitespektrum der durch elastischen α-Teilchenstoß erzeugten H-Teilchen von 0 cm Reichweite bis zu der durch die α-Reichweite gegebenen maximalen Reichweite.

Für die Berechnung der Absorptionswerte ist diese Variation der Reichweite, die dadurch bedingt ist, daß die H-Teilchen in verschiedenen Tiefen der Paraffinschicht ausgelöst werden, entsprechend in Rechnung zu setzen. Bezeichnen $R\,(\mathrm{H})_{max}$ und $R\,(\mathrm{H})_{min}$ die Reichweiten der H-Teilchen aus der obersten und der untersten Schicht der Paraffinfolie, A die Gesamtabsorption und d die Dicke der H-Strahlquelle, dann ist für die in der Tiefe $\varkappa$ der H-Strahlquelle ausgelösten H-Teilchen der Betrag

$$\varkappa = \frac{d\,[R\,(\mathrm{H})_{max} - A]}{R\,(\mathrm{H})_{max} - R\,(\mathrm{H})_{min}}$$

oder unter Einsetzen der Werte

$$\varkappa = 0{,}244\,(15{,}25 - A)$$

von der Gesamtabsorption, die aus Paraffinschicht + zugeschalteter Glimmerfolie besteht, abzuziehen.

Der Vergleich der mit verschiedenen Absorbersubstanzen gewonnenen Absorptionskurven gestattet dann Schlüsse über den Verlauf des Bremsvermögens bei verschiedenen H-Strahlreichweiten.

Meßergebnisse. Die Ergebnisse der Absorptionsmessungen an natürlichen H-Teilchen, die aus einer Paraffinfolie von 1,82 cm Luftäquivalent ausgelöst wurden, sind in Fig. 2 graphisch dargestellt. Hierbei ist für eine bestimmte Zusatzabsorption die stündliche H-Teilchenzahl, die aus der durch Registrierdauer und Gesamtteilchenzahl gegebenen stündlichen Gesamtteilchenzahl nach Abzug des stündlichen Verseuchungseffektes unter Berücksichtigung des zeitlichen Zerfalls des α-Strahlers gewonnen wird, in Abhängigkeit von der Flächendichte der von den H-Teilchen zu durchsetzenden Absorberschicht aufgetragen. Da die Verlängerung der mit Glimmer als Sekundärabsorption aufgenommenen Absorptionskurve der natürlichen H-Strahlen zu der von der Theorie verlangten maximalen H-Strahlreichweite führt, ist somit die Gleichheit der Luftäquivalente des Glimmers für H-Strahlen wie für α-Strahlen erwiesen und ferner auf Grund des Luftäquivalents des Glimmers gegenüber α-Strahlen,

wonach 1 μ Glimmer einer Luftschichtdicke von 1,82 mm bei 0° C und 760 mm Hg entspricht, der Zusammenhang zwischen der durchsetzten absoluten Absorberschichtdicke und der äquivalenten Luftstrecke unter Normalbedingungen gegeben. Diesen Zusammenhang stellt Fig. 3 dar.

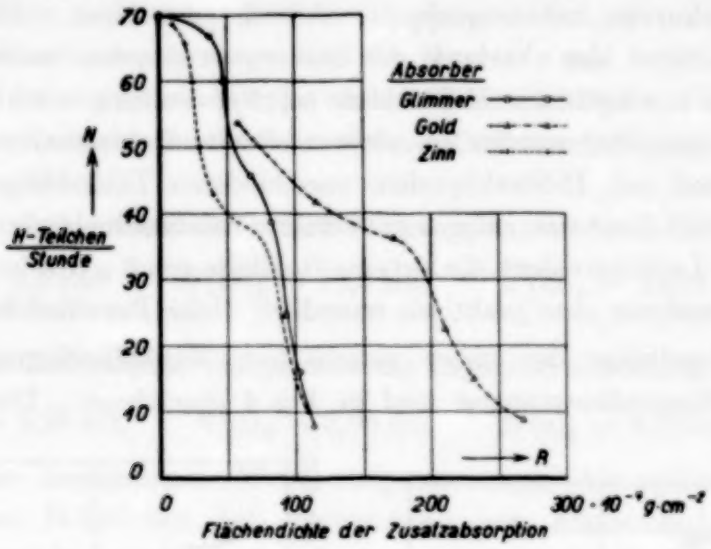


Fig. 2.

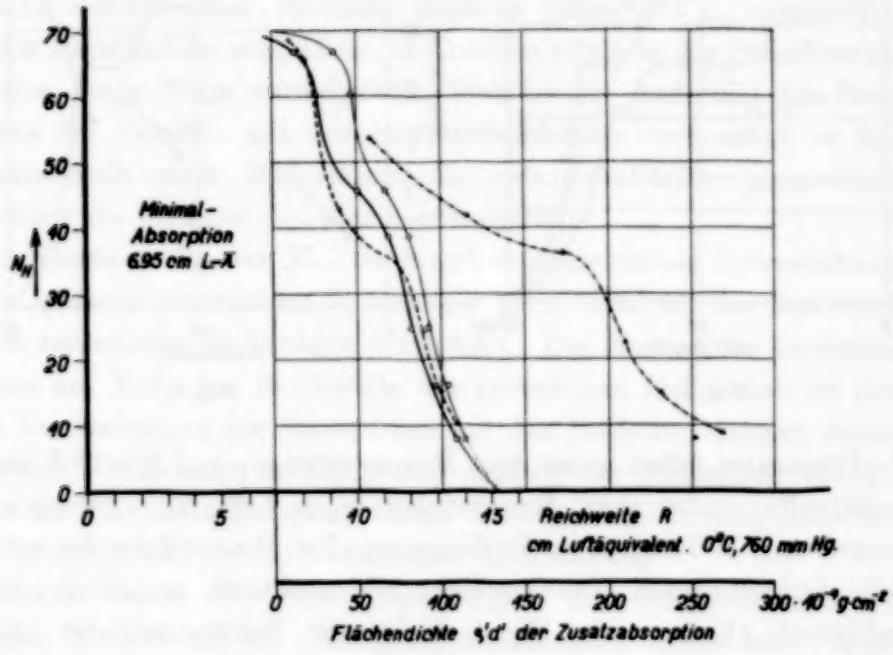


Fig. 3.

Wie aus den Figuren ersichtlich ist, fallen die derart erhaltenen Absorptionskurven nicht monoton ab, sondern weisen Gruppenstruktur auf. Diese Gruppenstruktur ist außerordentlich auffallend; es soll daher ihre experimentelle Sicherheit zunächst eingehend diskutiert werden. Die Aus-

bildung der einzelnen Gruppen ist im wesentlichen durch den Stoßmechanismus zwischen α- und H-Teilchen bedingt. Das äußert sich darin, daß die drei verschiedenen, als Sekundärabsorption benutzten Absorber Glimmer, Zinn und Gold sich analog verhalten, denn die hiermit aufgenommenen Absorptionskurven haben qualitativ dasselbe Aussehen. Die Kontrollmessungen über den Verlauf der Absorptionskurven natürlicher, mit Po-α-Strahlen ausgelöster H-Strahlen bei Verwendung von Glimmer als Sekundärabsorption wurden in einer anderen Apparatur, mit anderem Präparat und mit H-Strahlquellen verschiedener Dicke angestellt. Als H-Strahlquelle diente einmal eine ganz dünne Vaselinschicht von schätzungsweise 2 mm Luftäquivalent, die auf eine Goldfolie von 3 μ Stärke aufgetragen war, zum anderen eine praktisch unendlich dicke Paraffinfolie.

Die Ergebnisse der unter verschärften Winkelbedingungen durchgeführten Kontrollmessungen sind in Fig. 4 gezeichnet. Die α-Teilchen

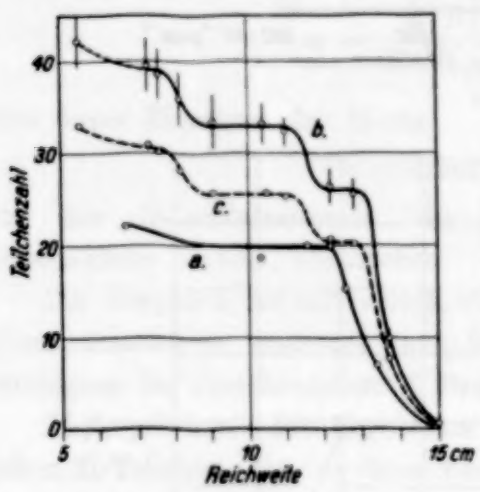


Fig. 4.

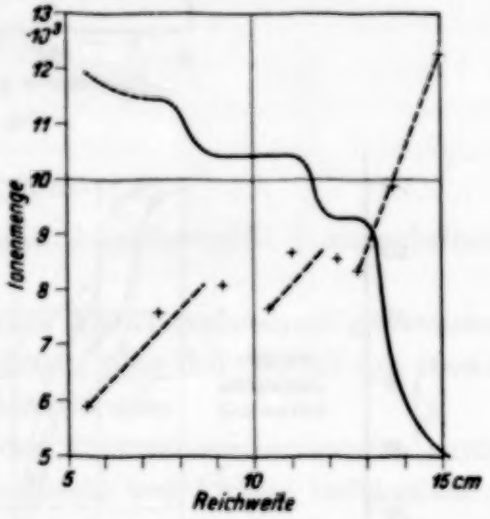


Fig. 5.

des Po-Präparates fallen unter dem Raumwinkel $\omega_1 = 1{,}88 \cdot 10^{-2}$ auf die H-Strahlquelle; unter dem Raumwinkel $\omega_2 = 1{,}26 \cdot 10^{-2}$ gelangen die hier ausgelösten H-Teilchen in die Kammer. Bei Verwendung der auf eine Goldfolie aufgetragenen Vaselinschicht als praktisch unendlich dünner H-Strahlquelle (Kurve *a* in Fig. 4) bleibt die Teilchenzahl bis 12,5 cm Reichweite nahezu konstant und fällt dann innerhalb der Restreichweite von 2,75 cm auf Null ab.

Zur Aufnahme der Absorptionskurve natürlicher H-Teilchen aus der praktisch unendlich dicken Paraffinfolie wurde bei gleichem ω_1 der Raumwinkel ω_2 auf $\omega_2^* = 0{,}99 \cdot 10^{-2}$ ausgeblendet. Die so erhaltene Kurve *c*

in Fig. 4 und somit auch die auf den Raumwinkel ω_2 umgerechnete Kurve b in Fig. 4 zeigen einen ganz anderen Verlauf. *Die bei Verwendung von Glimmer als Sekundärabsorption aufgenommene Absorptionskurve der durch den Stoß von* Po-α-*Strahlen aus einer praktisch unendlich dicken Paraffinfolie ausgelösten* H-*Teilchen weist ausgesprochene Gruppenstruktur auf.*

Es wäre zu erwarten gewesen, daß die Kurven a und b in bezug auf die Ausbeuten der weitesten Gruppe übereinstimmen. Daß das nicht der Fall ist, läßt sich leicht durch die unsichere Dicke und Kontinuität der Vaselinschicht erklären.

Es treten drei verschiedene H-Strahlgruppen mit den Reichweiten

$$R\,(\mathrm{H})_1 = 9{,}4\ \mathrm{cm}, \qquad R\,(\mathrm{H})_2 = 12{,}5\ \mathrm{cm}, \qquad R\,(\mathrm{H})_3 = 15{,}25\ \mathrm{cm}$$

auf.

Diesen drei Reichweiten entsprechen die folgenden α-Strahlreichweiten

$$R\,(\alpha)_1 = 2{,}29\ \mathrm{cm}, \qquad R\,(\alpha)_2 = 3{,}05\ \mathrm{cm}, \qquad R\,(\alpha)_3 = 3{,}72\ \mathrm{cm}.$$

Die in der angegebenen Weise aufgenommenen Absorptionskurven der natürlichen H-Teilchen bei Verwendung von Absorbern aus verschiedenen Materialien sind jedoch keine reinen Absorptionskurven für das betreffende absorbierende Medium, denn es haben die in verschiedenen Tiefen der Paraffinfolie ausgelösten H-Teilchen schon in der Paraffinschicht verschieden lange Wege zurückgelegt, doch ist die Änderung des Bremsvermögens im Paraffin mit der H-Strahlreichweite vermutlich so klein, daß es keine Rolle spielt. Man erkennt, daß sich mit schärferer geometrischer Ausblendung die Gruppenstruktur verdeutlicht.

In Analogie zu den von K. Diebner[1]) durchgeführten Untersuchungen über das Ionisationsvermögen künstlicher H-Strahlen sei das Ionisationsvermögen natürlicher H-Strahlen betrachtet. Der Anstieg des Ionisationsvermögens am Ende der Reichweite der natürlichen H-Teilchen ist schon aus den Ausmessungen der Stoßgrößen auf den Registrierblättern deutlich zu erkennen. Man sieht in Fig. 5 den Anstieg des Ionisationsvermögens am Ende der Reichweitegruppen. Dieser Anstieg ist gleichzeitig eine Stütze für die Gruppenstruktur der natürlichen H-Strahlung.

Nachdem durch die Kontrollmessungen die Gruppenstruktur der natürlichen H-Strahlung als sichergestellt betrachtet werden kann, werden die Ergebnisse der ersten Meßreihe diskutiert und der Einfluß der verschiedenen, in den Strahlengang der natürlichen H-Teilchen eingeschalteten Absorber wird untersucht.

---

[1]) K. Diebner, ZS. f. Phys. **77**, 581, 1932.

Bestimmung des Luftäquivalents und des Bremsvermögens verschiedener Absorber gegenüber natürlichen H-*Teilchen.* Das auf das Atom bezogene Bremsvermögen,

$$s_z = \frac{\frac{\varrho_0 d_0}{A_0}}{\frac{\varrho_z d_z}{A_z}},$$

das Verhältnis der Atomzahlen in der Flächeneinheit äquivalenter Schichten von Luft (die auf Luft bezogenen Werte sind durch den Index 0 gekennzeichnet) und einem absorbierenden Medium z, gibt die Zahl der Luftatome an, die ein Atom des Mediums z in bezug auf Absorption ersetzen. Zur Bestimmung des Bremsvermögens s_z eines Absorbers z gegenüber natürlichen H-Strahlen verfährt man folgendermaßen: Man ermittelt den Schnittpunkt der Absorptionskurven mit der Abszisse und damit die zugehörige Flächendichte des Materials. Auf diese Weise ergibt sich das Bremsvermögen für die H-Strahlen der Maximalreichweite.

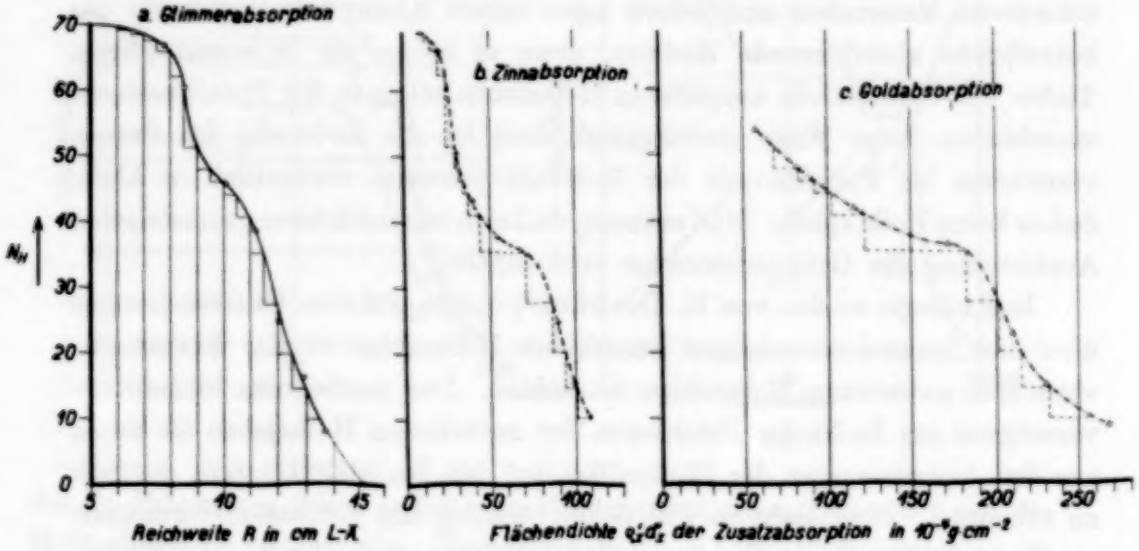


Fig. 6.

Da aus Gründen der Verwaschung der Reichweite die Schnittpunkte mit der Abszisse nur ungenau zu ermitteln sind, wählt man zweckmäßiger die Werte der Flächendichte des Absorbers, die die Zahl der H-Teilchen auf einen bestimmten Prozentsatz herabsetzen. In etwas modifizierter Form wird dasselbe Verfahren auch hier angewendet. Es wird die unter Verwendung von Glimmer als Zusatzabsorption aufgenommene, reduzierte Absorptionskurve der natürlichen H-Strahlen durch äquidistante Ordinaten

in Streifen der Breite $d_0 = 0{,}5$ cm Luft zerlegt (Fig. 6). Sind $N_H^{(n)}$ und $N_H^{(n+1)}$ die Ordinaten, die das der mittleren H-Strahlreichweite $\overline{R}$ zugeordnete n-te Intervall der Streifenbreite d_0 begrenzen, dann gehört zu $\overline{R}$ ein bestimmter Wert

$$a_n = N_H^{(n)} - N_H^{(n+1)}.$$

Zur Bestimmung des Bremsvermögens für einen Absorber z wird aus der mit diesem aufgenommenen Absorptionskurve derjenige Wert der Flächendichte ermittelt, der zu einem bestimmten a_n-Wert gehört, der der mit Glimmer als Sekundärabsorption gewonnenen Kurve zu entnehmen ist. Aus dem Wert der Flächendichte ergibt sich die zu d_0 äquivalente Absorberschichtdicke. Daraus läßt sich also das Bremsvermögen berechnen. Wählt man bei der Auswertung eine enge Streifenbreite von 0,5 cm Luftäquivalent, so erhält man für den Verlauf des Bremsvermögens Kurven, die für gewisse H-Strahlreichweiten Extrema aufweisen. Die Anforderungen, die bei diesem Meßverfahren an die Ermittlungen der H-Teilchenzahlen gestellt werden, sind aber so groß, daß die Ergebnisse sehr unsicher werden, so daß auf ihre Wiedergabe verzichtet sei. Die Gruppenstruktur der Absorptionskurve gestattet aber ein einfacheres Verfahren dadurch, daß wir die Absorberdicken am Ende und an den Wendepunkten jeder dieser Gruppen vergleichen. Auf diese Weise erhält man für die Bremsvermögen die Werte der Tabelle 1.

$R\,(\mathrm{H})_{max}$ cm	ε für Gold	ε für Zinn
8,5	—	5,0
10,5	3,3	5,2
12	4,2	5,4
15	4,5	5,8

Man erkennt, daß, ähnlich wie bei α-Strahlen, auch hier das Bremsvermögen mit wachsender Reichweite zunimmt.

Eingehende Messungen über das Bremsvermögen in Luft, Glimmer und Gold gegenüber H-Strahlen stellte E. Rona[1]) an. Ihre Ergebnisse sind in Fig. 7 reproduziert. Man erkennt auch hier schwache Andeutungen von Protonengruppen. Versucht man das Bremsvermögen aus diesen Messungen in ähnlicher Weise zu ermitteln wie hier (durch Zerlegen in Streifen gleicher Teilchenzahländerung), so ergibt sich ebenfalls ein Verlauf

[1]) E. Rona, Mitt. a. d. Radium-Institut Nr. 184; Wien. Ber. **135**, 1926.

mit mehreren Extrema, doch streuen die Meßpunkte sehr erheblich. Für das Bremsvermögen von Gold gegenüber den schnellsten H-Strahlen ergibt sich der Wert 4,2, der mit unserem von 4,5 einigermaßen übereinstimmt.

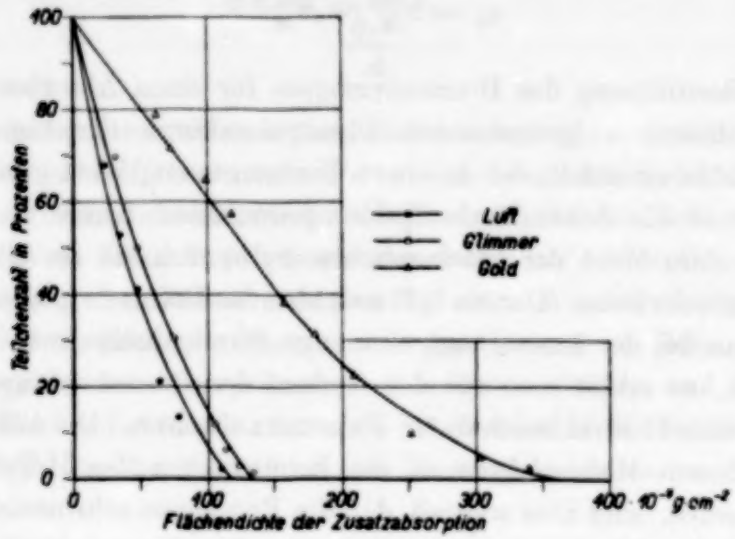


Fig. 7.

Zusammenfassend läßt sich somit sagen, daß bei der Auslösung von H-Teilchen durch α-Teilchenstoß aus Paraffin eine Gruppenstruktur der Absorptionskurve für die Protonen auttritt. Die Ermittlung des Bremsvermögens schwerer Elemente gegenüber H-Strahlen ergab, daß, ähnlich wie bei α-Strahlen, auch hier ein Anstieg der *s*-Werte mit wachsender Reichweite erfolgt.

Herrn Privatdozent Dr. H. Pose spreche ich meinen Dank aus für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine stete Teilnahme an ihrem Fortgang, Herrn Prof. G. Hoffmann danke ich für die ausgiebige Bereitstellung aller Mittel des Instituts und für sein warmes Interesse, Herrn Prof. Krüger-Greifswald danke ich herzlichst für die liebenswürdige Überlassung eines Hoffmannschen Duantelektrometers. Der Notgemeinschaft und der Helmholtz-Gesellschaft sei auch an dieser Stelle für Unterstützung und Apparate gedankt.

Streuung von α-Teilchen an H-Kernen.

Von **H. Pose** und **K. Diebner** in Halle.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juli 1934.)

Es wird die Streuung von α-Teilchen an H-Kernen untersucht. Die Absorptionskurven der Protonen zeigen eine verwaschene Gruppenstruktur, die im Zusammenhang mit den quantenmechanischen Rechnungen über die Streuung von α-Teilchen an leichten Kernen diskutiert wird.

Bei Messungen, die E. Frank[1]) über das Bremsvermögen verschiedener Elemente gegenüber H-Strahlen anstellte, ergab sich, daß die Absorptionskurve der aus einer Paraffinfolie von Po-α-Strahlen ausgelösten H-Strahlen keinen monoton abfallenden Verlauf hat, sondern, daß eine Art Gruppenstruktur auftritt. Da die Messungen Franks ein anderes Ziel hatten, untersuchten die Verfasser Absorptionskurven natürlicher H-Teilchen etwas eingehender. Insbesondere wurde die Schärfe der Ausblendung des Primär- und Sekundärstrahlbündels soweit getrieben, wie es die Stärke des zur Verfügung stehenden Po-Präparats gestattete.

Die Anordnung von Präparat, Paraffinschicht, Ionisationskammer und Duantenelektrometer war ähnlich, wie sie bei der Messung von Kernprotonen schon häufiger verwandt und beschrieben ist. Die α-Strahlen trafen unter einem Öffnungswinkel von $\pm 5^0$ auf den Paraffindünnschnitt von etwa 40 μ Dicke. Der Öffnungswinkel, innerhalb dessen die H-Strahlen von der Paraffinfolie in die Kammer gelangten, betrug ebenfalls $\pm 5^0$. Die Dicke der Paraffinfolie ist so groß, daß die α-Teilchen des Po in ihr vollständig abgebremst werden. Der resultierende H-Strahleffekt rührt demnach von α-Teilchen innerhalb des Reichweitenintervalls von 3,72 bis 0 cm her. Die H-Teilchen kürzester Reichweite sind hierbei nicht beobachtbar, sondern laufen sich bereits in der Verschlußfolie der Ionisationskammer tot. Die minimale beobachtbare H-Strahlreichweite betrug etwa 4 cm Luftäquivalent (0^0, 760 mm).

Fig. 1 zeigt die mit vier α-Strahlreichweiten, 3,72, 3,22, 3,02 und 2,52 cm gemessenen Absorptionskurven. Man erkennt, daß die Kurven gegen höhere H-Strahlreichweiten nicht monoton abfallen, sondern, daß abgesehen von dem Anstieg bei ganz kleinen Reichweiten, zwei verwaschene Gruppen auftreten. Durch besondere Messungen stellte Frank die Realität dieser Gruppen sicher. Es sei dazu noch erwähnt, daß die Kurven der Fig. 1

[1]) Vgl. vorstehende Arbeit.

mit einem anderen Präparat und einer anderen Paraffinfolie aufgenommen wurden, als sie Frank verwendete. Die Realität der Gruppenstruktur erscheint damit weitgehend gesichert. Die Sicherheit der Lage der einzelnen Meßpunkte wurde durch Messung großer Teilchenzahlen, etwa 200 bis 300 für jeden Meßpunkt, innerhalb eines Fehlers von etwa 7% gewährleistet. Mit abnehmender Primärenergie nimmt die weiterreichende Gruppe an Teilchenzahl und Reichweite ab. Die Reichweitenänderung ist proportional der Änderung der α-Strahlreichweite, wie das ja nach den Stoßgesetzen zu erwarten ist.

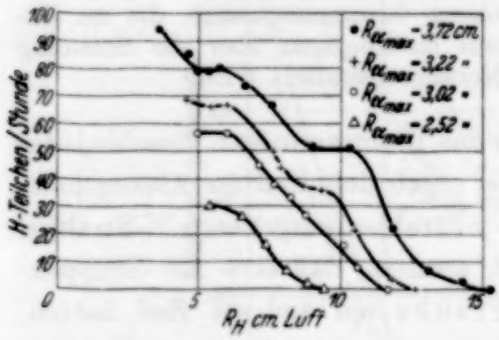


Fig. 1.

Es ist nun bei solchen Streuungsmessungen üblich, die Intensität der Streustrahlung ins Verhältnis zu der von Rutherford theoretisch errechneten Streuung zu setzen. Für unseren Fall bedarf es dabei einiger Umrechnungen, weil wir nicht die Zahl und Geschwindigkeit der gestreuten α-Teilchen, sondern Zahl und Reichweite der gestoßenen Protonen messen.

Nach Rutherford[1]) und Darwin[2]) folgt für die Zahl der von Q α-Teilchen in den Raumwinkel ω gestoßenen H-Teilchen:

$$N_{\mathrm{H}} = Q\, n\, t\, \omega\, \frac{4\, e^4}{v_a^4} \left(\frac{m_a + m_{\mathrm{H}}}{m_a \cdot m_{\mathrm{H}}} \right)^2 \frac{1}{\cos^3 \Theta}, \qquad (1)$$

wo t die Schichtdicke, n die Zahl der H-Atome pro Volumeneinheit, m_a, v_a und $2\,e$ Masse, Geschwindigkeit und Ladung des α-Teilchens, und m_{H} Masse des Protons und Θ den Winkel zwischen α- und H-Strahl bedeuten. Die Schichtdicke t ist so gering vorausgesetzt, daß eine wesentliche Änderung der α-Strahlgeschwindigkeit nicht erfolgt. Wählen wir t z. B. zu 1 cm Weglänge in Wasserstoffgas im Normalzustand, so ist wegen des geringen Bremsvermögens des Wasserstoffes gegenüber α-Teilchen die Geschwindigkeitsänderung zu vernachlässigen.

Da wir die Protonen nicht aus Wasserstoffgas, sondern aus Paraffin auslösen, ist im Sinne der Gleichung (1) die Dicke t der Paraffinschicht 1 cm Wasserstoffgas äquivalent, die dieselbe Zahl von H-Atomen enthält. Die Zusammensetzung des Paraffins entspricht ungefähr der Summenformel $C_{29}H_{56}$, seine Dichte ist etwa 0,90. Hieraus folgt, daß in bezug

[1]) E. Rutherford, Phil. Mag. (6) **37**, 537, 1919. — [2]) C. Darwin, Phil. Mag. (6) **25**, 10, 1914.

auf die Zahl der Protonen eine Paraffinschicht von 6,7 μ Dicke 1 cm Wasserstoffgas äquivalent ist.

Die Bremswirkung gegenüber α-Teilchen beträgt bei einer 6,7 μ dicken Paraffinschicht 7,4 mm Luft. Während ein α-Teilchen eine Paraffinschicht von 1 cm Wasserstoffäquivalent im obigen Sinne durchläuft, verliert es 7,4 mm seiner Reichweite. Der Zusammenhang zwischen α-Strahlgeschwindigkeit, H-Strahlgeschwindigkeit und H-Strahlreichweite ist gegeben durch:

$$v_H = \tfrac{8}{5} v_\alpha \cos\Theta \tag{2}$$

und

$$R_H = c \left(\tfrac{8}{5}\right)^3 v_\alpha^3 \cos^3\Theta. \tag{3}$$

Auf Grund dieser Gleichungen lassen sich nun die H-Strahlreichweiten unserer Meßkurven auf α-Strahlgeschwindigkeiten umrechnen, und damit der Vergleich mit Gleichung (1) durchführen.

Aus den Versuchsbedingungen ergibt sich für $Q = 6 \cdot 10^7$ α-Teilchen pro Stunde und $\omega = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$. Es folgt somit für

$$N_H = 0{,}96 \frac{10^{16}}{v_\alpha^4}.$$

In Tabelle 1 sind die für verschiedene α-Strahlgeschwindigkeiten erhaltenen theoretischen und experimentellen Werte eingetragen. Man erkennt, daß die gemessene Ausbeute durchweg wesentlich höher liegt als die theoretische.

Tabelle 1.

Berechnete und gemessene H-Strahlausbeuten.

1	2	3	4	5	6
Reichweitenintervall der H-Strahlen cm	N_H/Q berechnet	N_H/Q gemessen	N_H/Q nach Beck (Gl. 5)	N_H/Q Chadwick und Bieler $\Theta \sim 0^0 - 18^0$	N_H/Q Schmidt und Stetter $\Theta = 0^0 - 18^0$
15,3 bis 12,3	$1{,}1 \cdot 10^{-6}$	$100 \cdot 10^{-6}$	$55{,}2 \cdot 10^{-6}$	$182 \cdot 10^{-6}$	$523 \cdot 10^{-6}$
12,3 bis 9,2	$1{,}7 \cdot 10^{-6}$	$241 \cdot 10^{-6}$	$68{,}2 \cdot 10^{-6}$		
9,2 bis 6,2	$2{,}7 \cdot 10^{-6}$	$181 \cdot 10^{-6}$	$85{,}3 \cdot 10^{-6}$		
6,2 bis 3,2	$6{,}4 \cdot 10^{-6}$	$121 \cdot 10^{-6}$	$126 \cdot 10^{-6}$		

Die Abweichungen der theoretischen Werte von den experimentellen ist nun sehr wohl bekannt[1]), und nach der heutigen Kenntnis von dem Kraftgesetz in Kernnähe nicht weiter verwunderlich, da ja Rutherfords

[1]) J. Chadwick u. E. S. Bieler, Phil. Mag. **42**, 923, 1921; E. A. W. Schmidt u. G. Stetter, ZS. f. Phys. **55**, 467, 1929; C. Pawlowski, Ann. de phys. (10) **16**, 150, 1931.

Überlegungen die alleinige Gültigkeit des Coulombschen Gesetzes zugrunde gelegt war.

Ein Vergleich der H-Teilchenzahlen mit denen anderer Autoren zeigt leidliche Übereinstimmung. So finden Chadwick und Bieler $182 \cdot 10^{-6}$ α-Teilchen, während der Wert von Schmidt und Stetter mit $523 \cdot 10^{-6}$ α-Teilchen wesentlich höher liegt. Es ist allerdings zu bemerken, daß die angegebenen Vergleichszahlen nicht mehr als eine größenordnungsmäßige Übereinstimmung erwarten lassen, weil die Winkelbereiche, innerhalb derer die H-Teilchen beobachtet wurden, wesentlich größer sind als bei den vorliegenden Messungen. Die größten Abweichungen von der Rutherfordschen Streuung sind beim zentralen Stoß zu erwarten, da sich hierbei die Kerne am nächsten kommen. Je enger der Winkelbereich für die unter $\Theta = 0^0$ ausgesandten H-Teilchen gewählt wird, um so deutlicher müssen die Abweichungen vom Rutherfordschen Streugesetz werden.

Zu ganz andersartigen Ergebnissen gelangen die quantenmechanischen Rechnungen. Den Stoß von α-Teilchen mit Wasserstoff- und Heliumkernen betrachtete H. M. Taylor[1]) eingehend. Allgemeine Gesetze über die Wechselwirkungen von α-Teilchen mit Atomkern stellte G. Beck[2]) auf, dessen Ergebnissen wir hier folgen. Beck schematisiert den Kern durch eine rechteckige, kugelsymmetrische Potentialmulde vom Radius R und der Tiefe U, und untersucht nun die Lösungen der Wellengleichung für ein α-Teilchen innerhalb und außerhalb der Mulde. Das Teilchen bewegt sich dann außerhalb der Kernmulde, $r > R$, mit der kinetischen Energie E und der Wellenzahl $k_1 = \frac{2\pi}{h}\sqrt{2mE}$, innerhalb der Mulde, $r < R$, mit der kinetischen Energie $E + U$ und der Wellenzahl $k_2 = \frac{2\pi}{h}\sqrt{2m(E+U)}$.

Für die s-Streuung (Drehimpuls $l = 0$) einer ebenen Welle an der Potentialmulde ergibt sich für den Betrag des Streukoeffizienten C_0

$$|C_0|^2 = \frac{\left(\sin k_2 R \cos k_1 R - \frac{k_2}{k_1}\sin k_1 R \cos k_2 R\right)^2}{\sin^2 k_2 R + \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^2 \cos^2 k_2 R}. \tag{4}$$

Aus Gleichung (4) folgt, daß die s-Streuung periodisch mit der Energie des einfallenden Teilchens variiert.

---

[1]) H. M. Taylor, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 605, 1932. — [2]) G. Beck, ZS. f. Phys. **62**, 331, 1930; Handb. d. Radiol. **6**, 363ff. Leipzig 1933.

Für die Intensität der Streuwelle im Verhältnis zu der aus Rutherfords Theorie folgenden Streuintensität findet Beck:

$$\Sigma = 1 + 4\,(k'b')^2 \sin^4\frac{\vartheta}{2}\,(2l+1)^2 |D_l|^2 \cdot P_l^2(\cos\vartheta) + 4\,(k'b')\sin^2\frac{\vartheta}{2}\,(2l+1)\,|D_l| \cdot P_l(\cos\vartheta) \cdot \sin\left(2\sigma_0 - \sigma_l + \delta_l - \frac{1}{k'b'}\ln\sin^2\frac{\vartheta}{2}\right), \tag{5}$$

wobei $k'b' = \dfrac{h\,v}{2\,\pi\,z\,Z\,l^2}$, ϑ den Streuwinkel, P_l einen Koeffizienten von der Größenordnung 1 und σ, σ_l und δ_l Phasenparameter, die von der Gestalt des Kraftfeldes abhängen, bedeuten. Für den vorliegenden Fall der Streuung von α-Teilchen an H-Kernen wird $z = 1$ und $Z = 2$; betrachten wir nur die s-Streuung, so werden die Polynome $P_l = 1$. Der Streuwinkel des α-Teilchens, ϑ, wird, da für die Rechnung ein Koordinatensystem, dessen Ursprung im Schwerpunkt ruht, gewählt ist, 180°. In Tabelle 1, Spalte 4 sind die nach Gleichung (5) für unseren Fall errechneten H-Strahlausbeuten eingetragen. Man erkennt, daß bei großen H-Strahlreichweiten die berechneten Ausbeutewerte tiefer liegen als die gemessenen. Für die kürzesten Reichweiten stimmen die Werte befriedigend überein. Wie weiter unten noch ausgeführt wird, sind bei großen α-Strahlenergien außer der s-Streuung auch die p-Streuung und eventuell noch höhere Streuglieder zu berücksichtigen.

Die Änderung der Streuintensität mit der α-Strahlenenergie wird durch Gleichung (4) gegeben. Der Verlauf der $|C_0|^2$-Kurve ist wesentlich bedingt durch die Größe des Kernradius und die Tiefe der Potentialmulde. Für $R = 4 \cdot 10^{-13}$ cm und $U = 10^{-5}$ erg ergibt sich für $|C_0|^2$ der in Fig. 2 gezeichnete Verlauf. Diese Streukurve zeigt ein ausgeprägtes Minimum bei einer α-Strahlgeschwindigkeit von etwa $1{,}25 \cdot 10^9$ cm/sec. Man sieht also, daß theoretisch das Zustandekommen von Reichweitengruppen beim α-H-Teilchenstoß sehr wohl erklärbar ist.

Die Anwendung der Beckschen Rechnungen auf den vorliegenden Fall stößt insofern auf Schwierigkeiten, als Gleichung (4) nur den Verlauf der S-Streuung liefert. Bei diesen α-Strahlenergien sind jedoch, wie die Streumessungen an leichten Elementen von W. Riezler[1]) dies sehr deutlich zeigen, sicher auch die Streuwellen höherer Ordnung beeinflußt, so daß der Verlauf der Kurve Fig. 2 nur qualitativ zur Erklärung der hier ge-

[1]) W. Riezler, Proc. Roy. Soc. London (A) **134**, 154, 1932.

fundenen Reichweitengruppen dienen kann, nicht aber zum quantitativen Vergleich mit den Meßergebnissen und damit zur Berechnung von Kernradius und Höhe des Potentialberges.

Rechnet man die Kurve Fig. 1 von H-Strahlreichweiten auf α-Strahlgeschwindigkeiten um und trägt als Ordinate die Änderung der H- (bzw. α-) Teilchenzahl pro $0{,}1 \cdot 10^9$ cm/sec Änderung der α-Strahlgeschwindigkeit

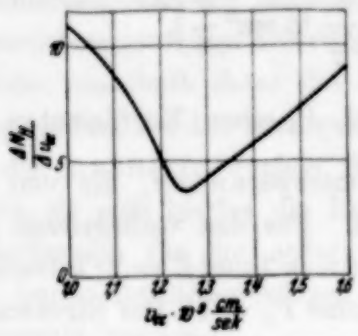


Fig. 2.

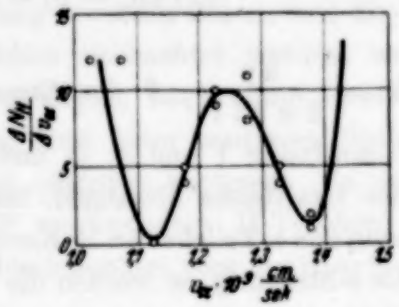


Fig. 3.

auf, so ergibt sich der in Fig. 3 dargestellte Verlauf. Die aus den verschiedenen Meßkurven entnommenen Kurvenpunkte fügen sich gut dem gesamten Kurvenbild ein. Die Meßpunkte an den Reichweitenenden (vgl. Fig. 1), die durch die von Inhomogenitäten der Absorptionsfolie bedingte Verwaschung besonders stark beeinflußt sind, wurden in Fig. 3 fortgelassen. Man erhält zwei Minima der Streuintensität bei $v_a \sim 1{,}15$ und $v_a \sim 1{,}35 \cdot 10^9$ cm/sec.

Herrn Prof. Dr. F. Krüger sei auch an dieser Stelle besonders dafür gedankt, daß er für die Messungen ein Vakuumduantenelektrometer zur Verfügung stellte. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Helmholtz-Gesellschaft danken die Verfasser für die Bewilligung von Apparatemitteln.

Halle, Physikalisches Institut der Universität.

Die Absorption harter Röntgenstrahlen im Blei.

Von **A. Alichanjan** und **M. Kosman** in Leningrad.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 8. März 1934.)

Es wurden Absorptionskoeffizienten im Wellenlängengebiet von 80 bis 24 X-E. durch Vergleich von Absorptionskurven in Blei und Wasser, mit Vorfilterung durch Blei bestimmt. Es wird gezeigt, daß der erhaltene Wert mit denen von Herrmann und Jaeger und Nahmias nicht vereinbar ist. Die Ursache der Diskrepanz liegt darin, daß diese Verfasser den von ihnen gefundenen Absorptionskoeffizienten der Grenzwellenlänge des kontinuierlichen Spektrums zuschreiben, die aber auch bei starker Filterung von der effektiven Wellenlänge bedeutend abweicht. Wenn man diese Korrektur bei der Analyse der von Herrmann und Jaeger und Nahmias gewonnenen Resultate berücksichtigt, so ergibt sich eine ziemlich *gute* Übereinstimmung mit unseren Daten.

1. Einleitung. Vorliegende Untersuchung wurde unternommen, um den Absorptionskoeffizienten harter Röntgenstrahlen in Blei im Gebiete von 25 bis 60 X-E. zu studieren. Die Bestimmung des Absorptionskoeffizienten in diesem Wellenlängengebiete führt zur Kenntnis des Verlaufes der wahren Absorption genügend weit entfernt von der K-Absorptionsgrenze des Bleies; außerdem ist die genaue Kenntnis des Absorptionskoeffizienten auch praktisch von Wichtigkeit, da die Absorptionsmethode in diesem Spektralgebiete eigentlich die einzige brauchbare Methode zur Wellenlängenbestimmung ist. Gerade aber dies Gebiet des Spektrums hat gegenwärtig an Bedeutung zugenommen.

Allen[1]), Richtmyer[2]) und andere Forscher haben den Absorptionskoeffizienten in Blei für Röntgenstrahlen bis $\lambda = 80$ X-E. sorgfältig gemessen. Diese Messungen waren mit einzelnen Spektrallinien oder auch mit sehr engen Spektralbereichen durchgeführt.

Als Resultat dieser Messungen ergab sich für den wahren Absorptionskoeffizienten τ oberhalb der K-Grenze des Bleies die Beziehung $\tau = a\lambda^{2,92}$. In dem Wellenlängengebiete bis zu 80 X-E. ist τ von τ nicht wesentlich verschieden.

Für γ-Strahlen, von 15 X-E. an und härter, wurde der Absorptionskoeffizient nach verschiedenen Methoden ermittelt. Die effektive Wellenlänge der Strahlen von Ra (B + C) (nach Durchgang durch ein Filter gegebener Dicke), wurde nach der von Skobelzyn angegebenen Methode

---

[1]) S. J. M. Allen, Phys. Rev. **24**, 1—8, 1924. — [2]) F. K. Richtmyer, Phys. Rev. **18**, 13, 1921.

der Beobachtung der Rückstoßelektronen ermittelt, oder auch aus Absorptionsversuchen in leichten Elementen mittels der Klein-Nishinaschen Formel berechnet. Der Absorptionskoeffizient in Blei wurde in der üblichen Weise bestimmt. Eine andere Methode zur Ermittelung des wahren Absorptionskoeffizienten wurde von Ellis und Aston angegeben; sie maßen die Geschwindigkeiten und die relative Zahl der Photoelektronen aus Blei für verschiedene Linien und verglichen, unter Berücksichtigung der Zerfallskonstante, die Werte von τ für verschiedene Wellenlängen.

Gray[1]) hat aus der Bearbeitung von γ-Strahl-Daten für den wahren Absorptionskoeffizienten der γ-Strahlen folgende empirische Formel angegeben:

$$\lg_{10}\tau = 3{,}6505 + 1{,}0\lg_{10}\lambda + 0{,}480\,(\lg_{10}\lambda)^2;$$

die Konstanten dieser Formel sind so gewählt worden, daß auch die von Allen für Röntgenstrahlen gewonnenen Werte hineinpassen. Wir haben also für das uns interessierende Gebiet diese Interpolationsformel von Gray. Wenn man zu den τ-Werten den nach der Klein-Nishinaschen Formel berechneten Streukoeffizienten hinzufügt, so kann man für Blei den Wert von $\mu = \tau + \sigma$ finden. Im erwähnten Spektralgebiet wurden direkte Messungen des Koeffizienten μ von Herrmann und Jaeger[2]) und von Nahmias[3]) ausgeführt, wobei diese Verfasser das kontinuierliche Röntgenspektrum benutzten. Die experimentell ermittelten Werte des Absorptionskoeffizienten wurden von ihnen auf die Grenzwellenlänge des Spektrums bezogen, was, wie unten ausführlich diskutiert wird, selbst bei starker Filterung zu unrichtigen Resultaten führt.

2. Die Versuchsmethode. Als Hochspannungsquelle (von 220 bis 600 kV) diente eine Stoßanlage nach Marx, die in einer früheren Arbeit[4]) ausführlich beschrieben worden ist. Die dem Entladungsrohre zugeführte Spannung wurde mittels Funkenstrecken oder durch Änderung der Kondensatorenzahl reguliert. Die Röntgenstrahlen entstanden in einem Rohr mit kalter Kathode, das dauernd mit einer Diffusionspumpe hoher Leistung in Verbindung stand. Die Entgasung der Elektroden geschah durch Anlegen einzelner Impulse, die zunächst über eine zusätzliche Funkenstrecke, alsdann unmittelbar dem Rohre zugeführt wurden; dabei erzeugte die

---

[1]) L. H. Gray, Proc. Cambr. Phil. Soc. **27**, 103, 1931. — [2]) H. Herrmann u. R. Jaeger, Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. **41**, 426, 1930; R. Jaeger, ZS. f. Phys. **69**, 565, 1931. — [3]) M. E. Nahmias, C. R. **194**, 1911, 1932. — [4]) M. Kosman u. A. Alichanjan, Naturwissensch. **21**, 250, 1933.

Primärspannung der Anlage (50 kV) keine Entladung im Rohr. Dadurch konnten stabile Arbeitsbedingungen erzielt werden, so daß die Intensität der Strahlung sowie die am Rohre liegende Spannung bei einzelnen Stößen genügend konstant blieben. Dies konnte durch die Aufladung des Elektro-

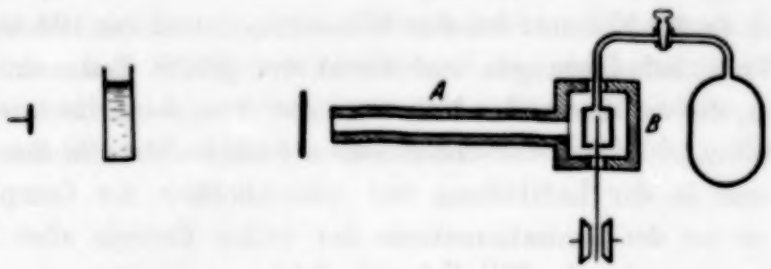


Fig. 1.

meters bei einem einzelnen Stoß sowie auch durch die Reproduzierbarkeit der Resultate bei mehrfacher Wiederholung der Messungen kontrolliert werden.

Die Ionisationskammer (Fig. 1), die einen Querschnitt von 5×5 cm^2 hatte, wurde in einer Entfernung von 200 cm von der Antikathode aufgestellt. Die Divergenz des Strahlenbündels, das auf die Kammer fiel, betrug also nur 2°. Vor vagabundierender Streustrahlung wurde die Ionisationskammer durch starke Bleiwände B sowie durch den Bleizylinder A geschützt. Kontrollversuche ergaben, daß bei solcher Abschirmung die Streustrahlen weniger als 1% der kleinsten gemessenen Intensität ausmachten. Die Filter wurden unmittelbar vor den Zylinder A gesetzt. Außer dem Primärstrahl fielen in die Kammer auch Sekundärstrahlen, die in den Filtern entstanden. Da aber die Divergenz dieser Strahlen nur etwa 7° betrug, konnte diese Korrektur außer Betracht gelassen werden.

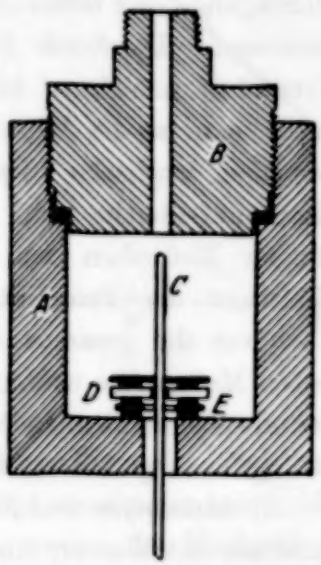


Fig. 2.

Die Ionisationskammer (Fig. 2) wurde als Druckluftkammer ausgestattet und bestand aus einem Stahlzylinder mit 1 cm starken Wänden, der mit einem luftdicht verschraubbaren Pfropfen ausgerüstet war. Die innere Elektrode C war mit Bernstein D isoliert eingeführt und von einem

Schutzring E umgeben; zwischen F und D bzw. D und E und E und dem Kammergehäuse wurden Dichtungsringe aus Gummi eingelegt. Dem Kammergehäuse wurde eine Spannung von 300 Volt aus Akkumulatoren zugeführt. Die Meßelektrode war mit einem Fadenelektrometer verbunden, das mit Bleiplatten vor Strahlung und auch elektrostatisch geschützt war. Der Druck in der Kammer bei den Messungen betrug bis 100 Atm. Unter solchen Versuchsbedingungen verbraucht der größte Teil von Rückstoßelektronen, die im Innern der Kammer entstehen, seine Energie restlos in der Gasfüllung. Da bei der untersuchten Strahlenhärte in den Kammerwänden und in der Luftfüllung fast ausschließlich der Compton-Effekt auftritt, so ist der Ionisationsstrom der vollen Energie aller Rückstoßelektronen proportional. Wie bekannt, folgt aus der Formel von Klein-Nishina, daß die gesamte Energie der Rückstoßelektronen σ_A, bezogen auf die Intensität der einfallenden Strahlung, in unserem Spektralbereich praktisch wellenlängen-unabhängig ist. Der Ionisationsstrom maß also direkt die Intensität der in die Kammer einfallenden Strahlung, unabhängig von deren Härte. Der Reststrom der Kammer blieb konstant und betrug nicht mehr als 5% des geringsten gemessenen Stromes. Die Intensität der Strahlen wurde durch Beobachtung der Aufladung des Elektrometers beim Durchgang einer bestimmten Zahl von Impulsen durch das Entladungsrohr gemessen. Da durch Filterung die Intensität der Strahlen bei unseren Versuchen manchmal bis auf ein Tausendstel heruntergedrückt war, so mußte man bei der Aufnahme von Absorptionskurven für verschiedene Teile derselben ungleiche Impulszahlen verwenden und dann den Ionisationsstrom auf gleiche Zahl von Impulsen reduzieren. Außerdem wurde bei einigen Meßreihen ein zweites Fadenelektrometer aufgestellt, um die Konstanz der Primärstrahlen während der Messung zu kontrollieren. Nachdem die gesamte Absorptionskurve aufgenommen war, wurden die ersten Meßpunkte nochmals geprüft; dabei betrugen die Abweichungen im Stromwerte nicht mehr 5%, so daß eine genügende Konstanz der Versuchsbedingungen gesichert erschien.

3. Messungen und Ergebnisse. Typische Kurven, die bei Filterung der Strahlen mit Wasser, Eisen und Blei erhalten wurden, sind in Fig. 3 und 4 gegeben; wie gewöhnlich sind auf der Ordinatenachse die dezimalen Logarithmen der Intensität, auf der Abszissenachse die Stärken der Filter in Zentimeter aufgetragen. Man ersieht aus der Fig. 3, daß die Absorptionskurven für Wasser und Eisen gerade Linien sind. Dies läßt sich so deuten, daß in diesen Stoffen fast ausschließlich der Compton-Effekt auftritt; der Schwächungskoeffizient infolge der Comptonschen Streuung weist aber

nur eine schwache Wellenlängenabhängigkeit auf. Demgegenüber kommt für Blei hauptsächlich die (wahre) photoelektrische Absorption zur Geltung; im langwelligen Gebiet unseres Spektrums ändert sich diese Absorption sehr rasch, so daß eine starke Abnahme der Intensität bei kleinen Dicken des Bleifilters stattfindet. Es ist einleuchtend, daß die effektive Wellenlänge, wenn sie einmal durch Schwächung in leichten Elementen, das andere Mal aber mit einem Bleifilter ermittelt wird, bei gleicher Schwächung der Primärintensität verschieden ausfallen wird. Die mit leichten Elementen ermittelte effektive Wellenlänge wird weicher sein als die mit Bleifilter

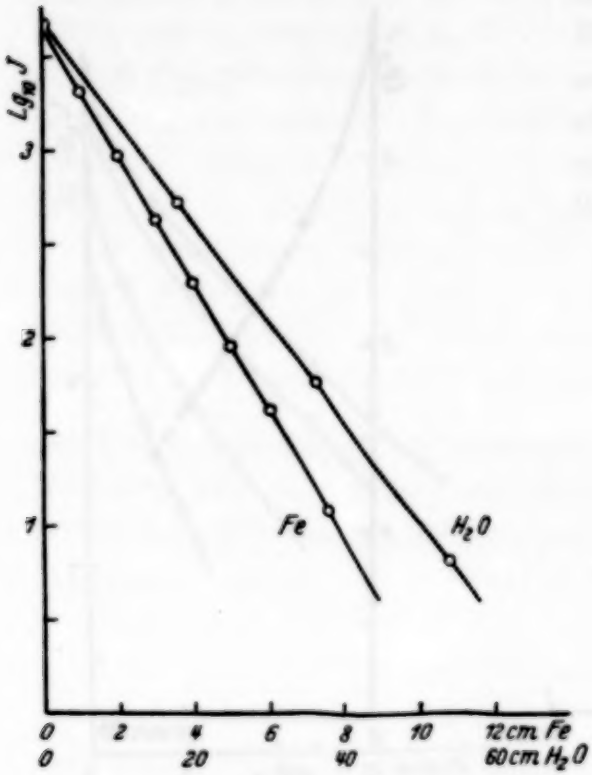


Fig. 3.

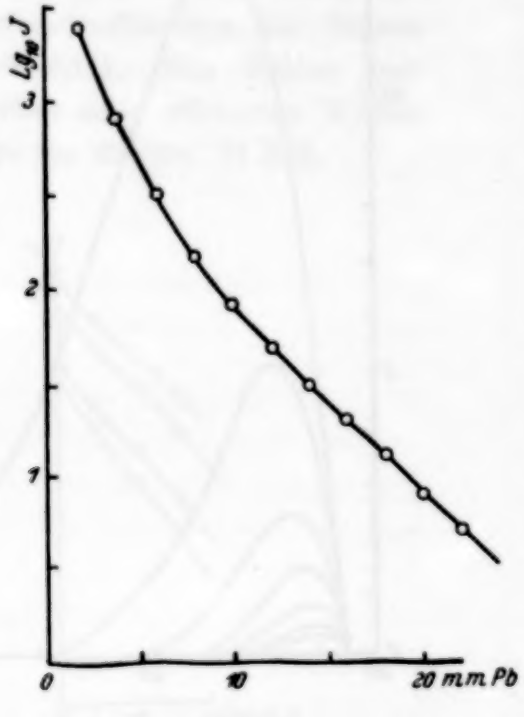


Fig. 4.

gewonnene. Aber selbst im Falle des Bleies wird der Wert der effektiven Wellenlänge keineswegs mit der Grenzwellenlänge zusammenfallen, die durch die Röhrenspannung bestimmt wird; denn wenn die Wellenlänge abnimmt, wird der Verlauf der Absorptionskoeffizienten immer flacher. In der Fig. 5 sind Intensitätsverteilungskurven im kontinuierlichen Röntgenspektrum gegeben, die unter der Annahme gewonnen sind, daß die Intensitätsverteilung, die bei gewöhnlichen Spannungen gefunden war, auch bei höheren Spannungen bestehen bleibt. Die Werte des Absorptionskoeffizienten, die der Berechnung der Intensitätsverteilung im abgefilterten Spektrum zu-

grunde gelegt wurden, sind der Grayschen Formel entnommen (l. c.). Die gegebenen Kurven sind für Bleifilterdicken von 2, 4, 6, 8 und 10 mm und eine Grenzwellenlänge von 25 E-X. berechnet. Nimmt man die dezimalen Logarithmen der Flächenwerte der gewonnenen Kurven und trägt sie als Funktion der Bleidicke auf, so erhält man die zu erwartende Absorptionskurve (Fig. 6). Die aus ihrem geradlinigen Teil nach der Grayschen Formel berechnete effektive Wellenlänge ergibt sich zu 38 X-E.; dieser Wert weicht von der Grenzwellenlänge 25 X-E. bedeutend ab. Die Rechnung läßt die Größe der Fehler erkennen, die von Herrmann und

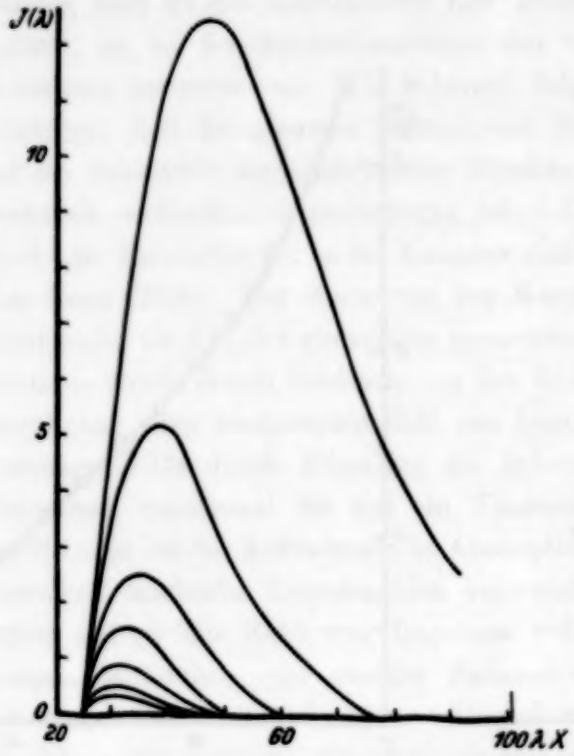


Fig. 5.

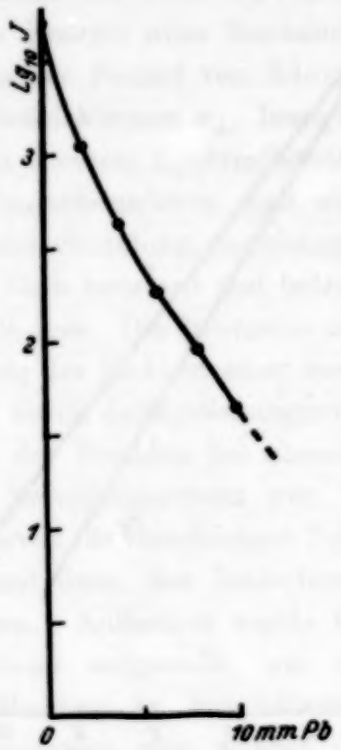


Fig. 6.

Jaeger und Nahmias begangen wurden, wenn sie die von ihnen gefundenen Absorptionskoeffizienten auf die Grenzwellenlänge, anstatt auf die effektive Wellenlänge bezogen.

Für niedrigere Spannungen, bei denen der Verlauf der Absorption in Blei steiler ist, ist der Unterschied zwischen der Grenzwellenlänge und der effektiven Wellenlänge natürlich weniger ausgeprägt.

Experimentell läßt sich der Wert der effektiven Wellenlänge, auf die der in Blei bei höchster Filterung beobachtete Absorptionskoeffizient zu beziehen ist, folgendermaßen bestimmen: Schaltet man Vorfilter aus Blei von solcher Dicke ein, daß der Absorptionskoeffizient in Blei sich praktisch

nicht mehr ändert, und mißt man die Absorption in einer Wasserschicht, so erhält man den Absorptionskoeffizienten in Wasser für den übrigbleibenden harten Anteil des Spektrums. In diesem Falle findet praktisch keine weitere Filterung statt; die auf solche Weise gewonnene effektive Wellenlänge ist mit derjenigen identisch, die man aus dem geradlinigen Teil der Absorptionskurve in Blei erhält; sie ist aber von derjenigen effektiven Wellenlänge, die man unter Benutzung von Wasserfiltern allein erhält, wesentlich verschieden. Es sei als Beispiel auf einen Fall hingewiesen, in dem der Absorptionskoeffizient mit Wasserfilter zu 0,121 gemessen war. Filterte man aber die Strahlung vorläufig mit 8 mm Blei, so gewann man einen Absorptionskoeffizienten im Wasser gleich 0,111, diese Zahlen entsprechen einer effektiven Wellenlänge von 43 bzw. 34 X-E.

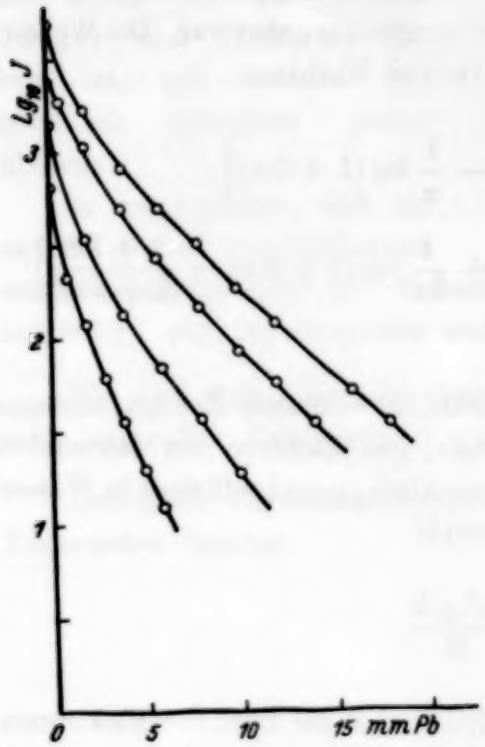


Fig. 7.

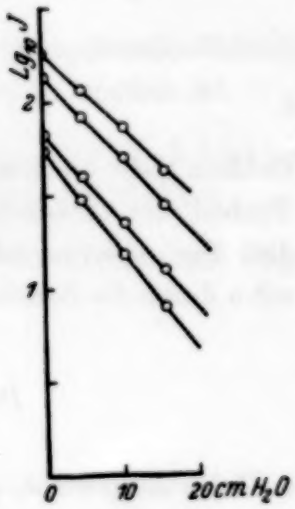


Fig. 8.

Die Messung des Absorptionskoeffizienten in Wasser mit Vorfilter aus Blei ermöglichte die Berechnung der effektiven Wellenlänge des übriggebliebenen Spektrums mittels der Klein-Nishinaschen Formel. Da in Wasser ausschließlich der Compton-Effekt auftritt, so erscheint die Anwendung dieser mehrmals experimentell geprüften Formel völlig berechtigt. Um genügend genaue Werte der effektiven Wellenlänge zu gewinnen, sind die Intensitätsmessungen in diesem Falle besonders sorgfältig durchzuführen. Derartige Messungen wurden für eine Reihe von Röhrenspannungen an-

gestellt. Nachdem die Absorptionskurve in Blei aufgenommen worden war, wurde die Absorptionskurve in Wasser aufgenommen, wobei die Strahlung einer Vorfilterung in 10 mm für harte Strahlen und mindestens 6 mm Blei für weiche Strahlen unterzogen war. In Fig. 7 und 8 sind diesbezügliche Kurven mitgeteilt. Fig. 7 enthält die Absorptionskurven in Blei, und Fig. 8 die entsprechenden Absorptionskurven in Wasser. Die Ordinaten in den beiden Figuren sind im gleichen Maßstabe gewählt, so daß aus dem Anfangswert der Intensität in Fig. 8 leicht zu ersehen ist (unter Hinzunahme der entsprechenden Kurve aus Fig. 7), welche Bleidicke zur Vorfilterung benutzt worden war. Die so gewonnenen Werte des Absorptionskoeffizienten in Blei wurden auf diejenige effektive Wellenlänge bezogen, welche mittels der Schwächung der Strahlung in Wasser ermittelt worden war. Die Wellenlänge wurde nach der Formel von Klein und Nishina:

$$\sigma = \frac{\pi e^4}{m^2 c^4} 2\left\{\frac{1+\alpha}{\alpha^2}\left[\frac{2(1+\alpha)}{1+2\alpha} - \frac{1}{\alpha}\log(1+2\alpha)\right]\right.$$
$$\left. + \frac{1}{2\alpha}\log(1+2\alpha) - \frac{1+3\alpha}{(1+2\alpha)^2}\right\}$$

berechnet.

Die Größe σ stellt die dem Primärstrahl entweichende Energie, bezogen auf die Einheit der einfallenden Energie, pro Elektron des streuenden Körpers dar. Der experimentell gefundene Absorptionskoeffizient in Wasser μ_{H_2O} ist mit σ durch die Beziehung verknüpft

$$\mu_{H_2O} = \frac{\sigma Z \varrho N}{M},$$

wo M das Molekulargewicht, ϱ die Dichte und Z die Zahl der Elektronen im Wassermolekül bedeuten; N ist die Loschmidt-Avogadrosche Zahl.

Tabelle 1.

λ in kV . .	206	229	308	338	368	378	382	400	454	460	495
μ cm^{-1} . .	8,8	5,8	4,3	3,5	3,0	3,5	3,4	2,7	2,2	2,4	1.9

Die erhaltenen Zahlen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. In Fig. 9 sind die gewonnenen Werte für μ in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ (in Kilovolt ausgedrückt) als kleine Kreise eingetragen. In derselben Figur ist diejenige Kurve 1 gezeichnet, die aus der Grayschen Formel unter

Hinzunahme des Streukoeffizienten nach Klein-Nishina berechnet wurde. Die von uns experimentell gefundenen Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den aus der Interpolationsformel von Gray entnommenen gut überein. In dieselbe Figur sind die Werte von Jaeger und Nahmias eingetragen. Wenn man die oben erwähnte Korrektur anbringt, so stimmt die Kurve 2, die durch die Punkte von Jaeger und Nahmias gelegt ist, mit unseren Ergebnissen genügend genau überein.

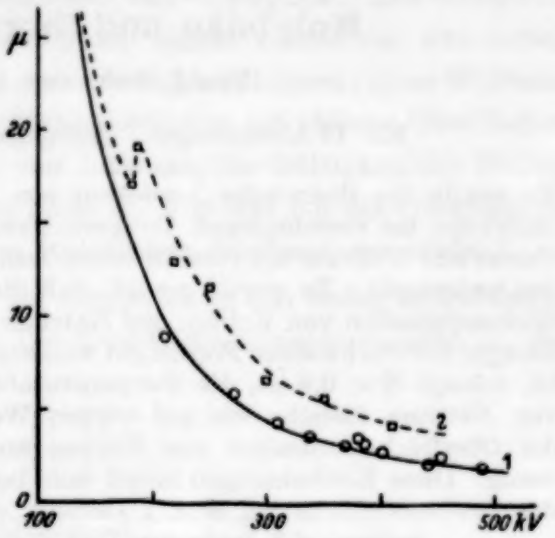


Fig. 9.

Es sei erwähnt, daß die auf der Kurve von Nahmias vorhandene Anomalie im Verlaufe des Absorptionskoeffizienten etwa bei 200 kV von uns besonders nicht untersucht worden ist.

Wir sind dem Leiter des Laboratoriums, Prof. P. I. Lukirsky, für seine wertvollen Ratschläge zu größtem Dank verpflichtet.

Leningrad, Physikalisches Institut der Universität und Physikalisch-Technisches Institut.

Ionisation von Alkalimetallatomen auf Wolfram, Molybdän und thoriertem Wolfram.

Von **L. Dobrezow** in Leningrad.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Juni 1934.)

Es wurde die thermische Ionisation von Natriumdämpfen auf Wolfram und Molybdän bei verschiedenen Temperaturen, und von Natrium und Kalium auf thoriertem Wolfram bei verschiedenen Temperaturen und Oberflächenbedeckungen untersucht. Es wurde gezeigt, daß die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenionisation von Kalium und Natrium auf Wolfram und Molybdän von der Langmuir-Sahaschen Formel gut wiedergegeben wird. Auf thoriertem Wolfram ist, solange $\Theta < 0{,}6$ ist, die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenionisation von Natrium dieselbe wie auf reinem Wolfram, die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenionisation von Kalium ändert sich bei Änderung von Θ nur wenig. Diese Erscheinungen lassen sich durch die Annahme erklären, daß auf der Drahtoberfläche bei $\Theta < 1$ Gebiete von reinem Wolfram existieren, auf welchen die Ionisation fast ausschließlich stattfindet.

Einleitung. Fallen auf eine genügend hoch erhitzte Metalloberfläche Atome eines Alkalimetalls, so wird ein Teil der letzteren ionisiert. n pro Zeiteinheit auffallende Atome bilden n^+ Ionen und $n^\times$ neutrale Atome (Oberflächenionisation). Im Gleichgewicht ist die Zahl der auffallenden Atome gleich der Zahl der die Oberfläche verlassenden; darum ist

$$n = n^+ + n^\times.$$

Für den Ionisationsgrad $n^+/n^\times$ erhielt Langmuir[1]) unter Zugrundelegung der Formel von Saha den folgenden Ausdruck:

$$\frac{n^+}{n^\times} = \frac{1}{2}\, e^{-\frac{(V_i - \psi)\varepsilon}{kT}}, \tag{1}$$

wo V_i das Ionisationspotential der auffallenden Atome bedeutet; ψ ist die Austrittsarbeit von Elektronen aus dem Metall, auf welchen die Ionisation stattfindet, ε die Ladung des Elektrons, k die Boltzmannsche Konstante und T die absolute Temperatur.

Die Gültigkeit der Formel (1) bei $V_i < \psi$ (Cs, Rb, K, auf W, Mo, Ta) wurde mehrmals geprüft [Langmuir und Kingdon[2]), Ives[3]) und Meyer[4]),

---

[1]) I. Langmuir u. K. H. Kingdon, Proc. Roy. Soc. London (A) **107**, 61, 1925; I. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **54**, 2825, 1932. — [2]) K. H. Kingdon, Phys. Rev. **23**, 774, 778, 1924; I. Langmuir u. K. H. Kingdon, l. c. — [3]) Herbert E. Ives, Journ. Franklin Inst. **201**, 47, 1926. — [4]) E. Meyer, Ann. d. Phys. **4**, 357, 1930.

Becker[1]), Killian[2]), Copley und Phipps[3])]. Dagegen ist der Fall $V > \psi$ fast gar nicht untersucht; nur von Morgulis[4]) wurde die Oberflächenionisation von Natrium auf Wolfram gemessen. Langmuir und Kingdon fanden, daß die Oberflächenionisation auf einem vollständig aktivierten thoriumhaltigen Wolframdraht viel geringer ist, als auf einem reinen Wolframdraht. Näher wurde aber die Oberflächenionisation auf aktiven Oberflächen nicht untersucht. Es war für uns von Interesse, die Gültigkeit der Formel von Saha-Langmuir für in dem Falle $V_i > \psi$ und bei der Oberflächenionisation auf aktiven Oberflächen (thoriertem Wolfram) zu prüfen.

Beschreibung der Apparatur. Im Gegensatz zu den bisher ausgeführten Untersuchungen wurde von uns die Oberflächenionisation nicht in der

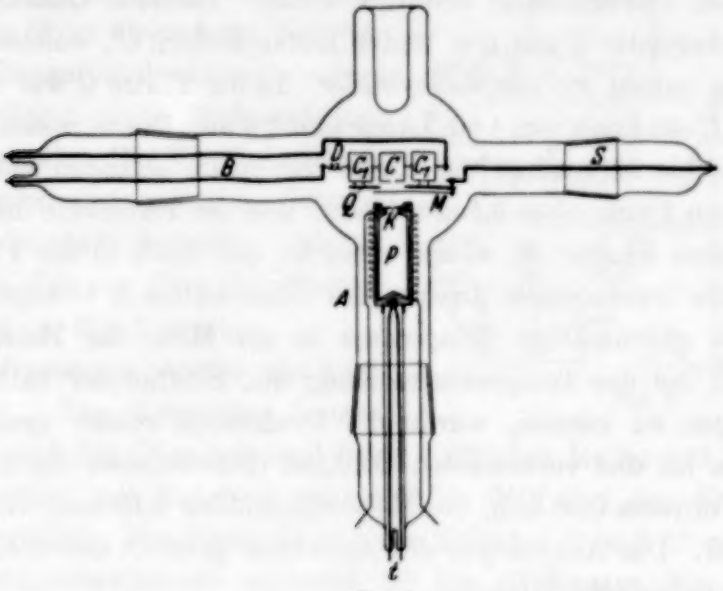


Fig. 1.

Atmosphäre des den Draht umgebenden Dampfes, sondern in einem auf den Heizdraht auffallenden Dampfstrahl untersucht. Diese Anordnung bietet den Vorteil, daß man durch Abschließen des Dampfstrahles (mittels einer Klappe) etwaige störende Ströme bestimmen und also eliminieren kann. Fig. 1 zeigt die verwendete Apparatur. Im A befindet sich der Ofen P, welcher das zu untersuchende Alkalimetall enthält. Als Ofen diente ein kupferner Zylinder (Wandstärke 2 mm). Das obere Ende war mit einem Silberdeckel K verschlossen, in welchem sich ein Spalt (Länge 6 mm, Breite 2 mm) befand. Der Spalt war parallel zu dem Glühdraht angeordnet.

[1]) J. A. Becker, Phys. Rev. **28**, 341, 1926. — [2]) J. Killian, Phys. Rev. **27**, 578, 1926. — [3]) Copley u. Phipps, Phys. Rev. **45**, 1934. — [4]) N. D. Morgulis, Phys. ZS. d. Sowjetunion **5**, 221, 1934.

Die Heizwicklung (Ni-Chromdraht) war von außen auf einer Glimmerunterlage um den Zylinder gewickelt, die Temperatur wurde mit einem in den Ofenboden eingeführten Kupfer-Konstantan-Thermoelement t gemessen. Das Alkalimetall wurde gereinigt und durch die obere Öffnung des Ofens eingeführt. Die beiden Heizdrähte wurden parallel zueinander in einem Abstand von 1 mm ausgespannt.

Einer der Drähte wurde als Meßdraht benutzt, der andere als Kontrolldraht, welcher die Konstanz der Dampfstrahldichte zu prüfen erlaubte. Die Drähte waren von einem Meßzylinder C und zwei Hilfszylindern C' umgeben und längs derer Achse aufgespannt. Auf einen Kupferstab war eine Quarzröhre geschoben, auf welcher der Meßzylinder C (1 cm lang und 1,2 cm im Durchmesser) befestigt wurde. Dieselbe Quarzröhre trug auch die Nickelplatte Q mit den beiden Hilfszylindern C', welche dieselben Abmessungen hatten wie der Meßzylinder. In der Platte Q war unter dem Meßzylinder C ein Spalt von 1 cm Länge und 2,5 mm Breite, welcher parallel zur Zylinderachse angeordnet war. Ähnliche Spalte befanden sich im Meßzylinder (unten 2 mm, oben 3,5 mm breit). Auf der Unterseite der Platte Q befand sich eine Klappe M, welche erlaubte, den Spalt in der Platte Q zu schließen. Sie wurde durch Drehen des Glasschliffes S bewegt.

Um eine gleichmäßige Temperatur in der Mitte der Heizdrähte zu erhalten und bei der Temperaturmessung den Einfluß der kalten Enden vernachlässigen zu können, wurde die Drahtlänge relativ groß gewählt (6,5 cm), was bei den verwendeten Drähten (Durchmesser des reinen und thorierten Wolframs 0,08 mm, des Molybdändrahtes 0,10 mm) vollkommen genügend war. Das Auspumpen der Apparatur geschah durch eine an der Hinterwand befindliche Glasröhre.

Ausführung der Messungen. Bestanden die Heizdrähte aus reinem oder thoriertem Wolframs, so wurde ihre Temperatur nach dem Heizstrom bestimmt [nach den Tabellen von Worthing und Forsythe[1])]. Die Temperatur von Molybdändrähten wurde wie folgt ermittelt. Einer der Heizdrähte war aus Wolfram, der andere aus Molybdän. Der Wolframdraht wurde auf eine bestimmte Temperatur gebracht, und der Heizstrom des Molybdändrahtes so gewählt, daß seine Oberflächenhelligkeit derjenigen des Wolframdrahtes gleich wurde. Wir nahmen an, daß dabei auch die Temperatur beider Drähte gleich war. Eine auf der Erscheinung der Oberflächenionisation beruhende Methode der Temperaturmessung ergab, daß die so bestimmten Temperaturen richtig waren (siehe weiter unten). Während

[1]) W. E. Forsythe u. A. G. Worthing, Astrophys. Journ. **61**, 146, 1925.

der Messungen wurde die Ofentemperatur (und damit auch die Dampfstrahldichte) konstant gehalten. Zur Kontrolle wurde der Ionenstrom am Hilfsdraht gemessen, wo die Bedingungen (Oberflächenbeschaffenheit und Temperatur) während einer Meßreihe unverändert blieben. Traten Schwankungen in der Dampfstrahldichte auf, so wurde der Ionenstrom vom Meßdraht entsprechend umgerechnet.

Die Güte des erhaltenen Vakuums ließ sich auf zweierlei Weise prüfen. Erstens mußte die Elektronenemission vom Kontrolldraht konstant bleiben, und zweitens zeigte die Strom-Spannungskurve dieser Emission eine gut ausgeprägte Sättigung. Dies bürgte auch dafür, daß die Dampfstrahldichte nicht einen Wert überschritt, bei welchem die Ionisation des Dampfstrahles durch Elektronen die Meßergebnisse fälschen konnte. Die Wände des Glasgefäßes waren stets mit einer Schicht von Alkalimetall bedeckt, welches als Getter diente. Das Schaltungsschema ist in Fig. 2 gezeigt.

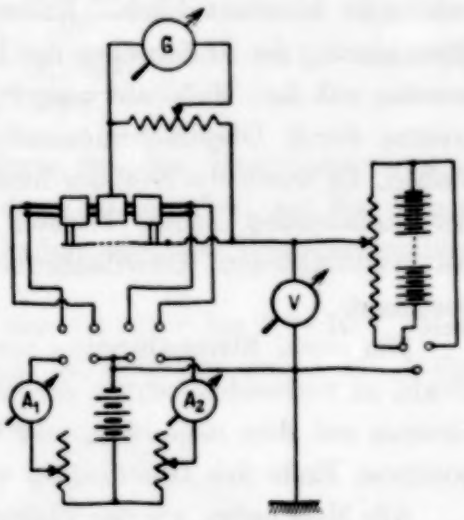


Fig. 2.

Die Messungen wurden wie folgt ausgeführt. Die Apparatur wurde evakuiert und der Ofen während 1 bis 2 Stunden bis zu 400 bis 420° (bei den Versuchen mit Natrium) oder 340 bis 360° (bei den Versuchen mit Kalium) erhitzt. Die Platte Q und die Zylinder C und C' wurden durch Elektronenbombardement während 30 bis 45 Minuten bis zur Rotglut erhitzt. Dabei verdampfte das auf den Zylindern und Fäden kondensierte Metall und bildete einen spiegelnden Niederschlag auf den Wänden des Gefäßes. Sodann wurden die Drähte etwa 1 bis 2 Stunden lang geglüht, Wolfram bei 2400 bis 2600° K, thoriertes Wolfram bei 2000 bis 2200° K, Molybdän bei 2100 bis 2300° K. Nachdem wurde der Ofen erhitzt (330 bis 360° für Natrium, 220 bis 240° C für Kalium) und mit den Messungen begonnen.

Der Kontrolldraht wurde auf eine bestimmte Temperatur gebracht (gewöhnlich 1700° K) und die Elektronenemission gemessen. Nachdem wurde das Vorzeichen des Feldes zwischen Draht und Zylinder gewechselt und der bei geschlossener Klappe auftretende Strom gemessen. Dieser Strom kann durch Leitfähigkeit des Glases, durch lichtelektrische Ströme von der Zylinderoberfläche, durch Oberflächenionisation der von den

Zylindern verdampfenden Metallreste bedingt sein. Sodann wurde die Klappe geöffnet, so daß der Dampfstrahl auf den Draht auftraf, und der Strom wiederum gemessen. Die Differenz der beiden so gemessenen Ströme bildet den wahren Ionisationsstrom, welcher der Ionisation der auf den Draht auffallenden Metallatome entspricht.

Blieb bei konstanter Temperatur und unter denselben Oberflächenbedingungen auf dem Kontrolldraht die während des Versuchs so gemessene Stromdifferenz konstant, so war das ein Beweis dafür, daß die Dampfstrahlintensität konstant blieb. Änderungen des Ionenstromes erlaubten eine Bestimmung der Änderungen der Dampfstrahldichte. Dieselben Messungen wurden mit dem Meßdraht ausgeführt und so die Zahl der Ionen bestimmt, welche durch Oberflächenionisation auf verschiedenen Oberflächen entstehen. Es wurde die Zahl der Ionen, welche sich aus einer bestimmten Zahl der auffallenden Atome bildeten, bei verschiedenen Temperaturen und bei verschiedenen Oberflächenbedeckungen (bei thoriertem Wolfram) bestimmt.

Um einen Stromübergang von dem geglühten Draht auf den kalten Draht zu vermeiden, wurde der kalte Draht beim Messen des Elektronenstromes mit dem negativen, und beim Messen des Ionenstromes mit dem positiven Ende des Glühdrahtes verbunden.

Alle Messungen, wie des Elektronen- so auch des Ionenstromes, wurden bei derselben Spannungsdifferenz zwischen Draht und Zylinder ausgeführt, um eine mögliche Änderung des Stromes mit der Spannung (Schottky-Effekt) zu eliminieren. Die Aktivierung von thoriumhaltigem Wolfram geschah wie üblich durch Erhitzen bis auf etwa 2100 bis 2200° K. Die Oberflächenbedeckung wurde nach der bekannten Langmuirschen Formel

$$\Theta = \frac{\lg i_\Theta - \lg i_w}{\lg i_1 - \lg i_w}$$

berechnet, wo i_Θ die Elektronenemission bei der Oberflächenbedeckung bedeutet, und i_w und i_1 entsprechend die Elektronenemissionen von reinem und vollständig aktiviertem Wolfram sind (i_1 wurde nach Dushman berechnet).

Versuche mit Natrium auf Wolfram. Wie schon bemerkt wurde, ist der Ionisationsgrad, d. h. das Verhältnis der Zahl n^+ der an der Oberfläche ionisierten Atome zu der Zahl $n^\times$ der als neutral reflektierten, nach Saha-Langmuir, gleich

$$\frac{n^+}{n^\times} = \frac{1}{2} e^{-\frac{(V_i - \psi)e}{kT}}; \qquad \text{(I)}$$

daraus folgt

$$\frac{n^+}{n^+ + n^\times} = \frac{e^{-\frac{(V_i - \psi)\varepsilon}{kT}}}{2 + e^{-\frac{(V_i - \psi)\varepsilon}{kT}}};$$

$n^+ + n^\times$ ist die Gesamtzahl der auf den Draht fallenden Atome

$$n^+ + n^\times = n = \text{const},$$

und

$$n^+ = n \frac{e^{-\frac{(V_i - \psi)\varepsilon}{kT}}}{2 + e^{-\frac{(V_i - \psi)\varepsilon}{kT}}}. \tag{2}$$

Setzt man in diese Formel die Werte für das Ionisationspotential des Natriums ($V = 5{,}12$ Volt) und für die Austrittsarbeit der Elektronen aus Wolfram ($\psi = 4{,}55$ Volt) ein, so ändert sich im Temperaturgebiet 1400 bis 2300° K die Größe $e^{-\frac{(V_i - \psi)\varepsilon}{kT}}$ von $9{,}1 \cdot 10^{-3}$ bis $5{,}7 \cdot 10^{-2}$. Man kann also, mit einem Fehler von weniger als 3%, das zweite Glied des Nenners in Formel (2) vernachlässigen, und

$$n^+ = \frac{n}{2} e^{-\frac{(V_i - \psi)\varepsilon}{kT}} \tag{3}$$

setzen, oder mit einem Fehler von 1,3%

$$\lg n^+ = \lg \frac{n}{2} - \frac{(V_i - \psi)\varepsilon}{kT}. \tag{3'}$$

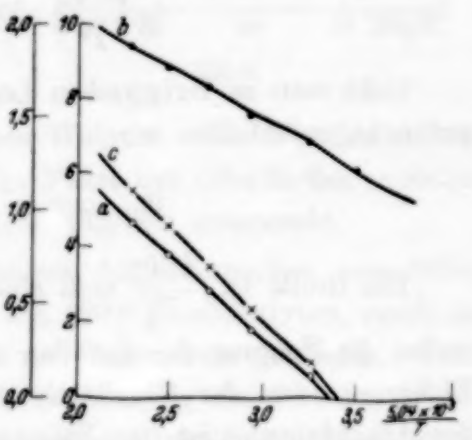


Fig. 3.

Ist die Anzahl der pro Zeiteinheit auf den Draht fallenden Atome konstant, so ist $\lg n^\times$, und also auch der Logarithmus des Ionenstromes eine lineare Funktion von $1/T$. Die Neigung dieser Geraden bestimmt die Größe $(V_i - \psi)$. Für Briggssche Logarithmen des Ionenstromes erhalten wir

$$\lg_{10} i^+ = \lg_{10} \varepsilon n^+ = \lg_{10} \frac{n\varepsilon}{2} - \frac{(V_i - \psi)\varepsilon}{kT} M = A - \frac{5{,}04 \cdot 10^3}{T}(V_i - \psi) \tag{3''}$$

(V_i und ψ in Volt).

In Fig. 3 ist das Ergebnis einer Messung der Oberflächenionisation von Natrium auf Wolfram gegeben. Auf der Abszissenachse ist die Größe $\frac{5{,}04 \cdot 10^3}{T}$, auf der Ordinatenachse rechts sind die Größen $\lg \frac{i^-}{T^2} + 15{,}0$

(für die Elektronenstromgerade a) und links $\lg_{10} i^+ + 8{,}0$ (Ionenstrom) aufgetragen. Aus der Neigung der Geraden für den Elektronenstrom berechnet sich die Austrittsarbeit zu $\psi = 4{,}57$ Volt. Die gemessenen Werte für den Ionenstrom liegen, wie die Figur zeigt, gut auf einer Geraden. Die Neigung dieser Geraden ist 0,56, während die Theorie $5{,}12 - 4{,}57 = 0{,}55$ fordert.

Nach Dushman ist die Elektronenemission gleich

$$i^- = A\,T^2 e^{-\frac{\psi}{T}} \cdot S, \tag{4}$$

wo S die Oberfläche des emittierenden Körpers ist. Der positive Ionenstrom ist, wie gezeigt,

$$i^+ = \frac{1}{2} n \varepsilon e^{-\frac{(V_i - \psi)\varepsilon}{kT}}$$

und

$$i^+ \cdot i^- = \frac{1}{2} A \cdot S \cdot n \cdot \varepsilon \cdot T^2 e^{-\frac{V_i \varepsilon}{kT}} \tag{5}$$

oder

$$\lg \frac{i^+ \cdot i^-}{T^2} = \lg \frac{A\,S \cdot n\varepsilon}{2} - \frac{V_i \varepsilon}{k\,T}. \tag{5'}$$

Geht man zu Briggschen Logarithmen über und ist V_i in Volt ausgedrückt, so erhalten wir

$$\lg_{10} \frac{i^+ \cdot i^-}{T_2} = c - \frac{5{,}04 \cdot 10^3}{T} V_i. \tag{5''}$$

Die Größe $\lg_{10} \frac{i^+ i^-}{T_2}$ muß eine lineare Funktion von $\frac{5{,}04 \cdot 10^3}{T}$ sein, wobei die Neigung der Geraden unabhängig von der Austrittsarbeit der Elektronen aus der Oberfläche und gleich dem Ionisationspotential V_i des Alkalidampfes ist (für Natrium $V_i = 5{,}12$ Volt). Diese Abhängigkeit erlaubt die Richtigkeit der Temperaturbestimmung zu prüfen. Die Kurve C (Fig. 3) zeigt, daß die beobachteten Punkte gut auf einer Geraden mit theoretischer Neigung liegen, daß also die Temperatur des Drahtes richtig gemessen wurde (Ordinatenwerte: $\lg_{10} \frac{i^+ i^-}{T^2} + 22$).

Versuche mit Natrium auf Molybdän. Fig. 4 und 5 zeigen Ergebnisse der Messung der Oberflächenionisation von Natrium auf zwei verschiedenen Molybdändrähten. Zur Kontrolle der Temperaturmessung wurde die Elektronenemission von Molybdän untersucht. Die Austrittsarbeit (aus den Elektronenemissionskurven a berechnet) wurde erhalten $\psi_1 = 4{,}42$

und $\psi_2 = 4{,}25$ Volt. Die Punkte für $\lg_{10} \frac{i^+ i^-}{T}$, als Funktionen von $\frac{5{,}04 \cdot 10^3}{T}$ aufgetragen, liegen gut auf einer Geraden, deren Neigung gleich 5,10 ist ($V_i = 5{,}12$ Volt). Daraus folgt, daß bei der Temperaturbestimmung merkbare Fehler nicht auftreten.

Die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen $\lg_{10} i^+$, als Funktionen von $5{,}04 \cdot 10^3/T$ dargestellt, liegen gut auf theoretischen Geraden. Auch in diesem Falle wurde die Gültigkeit der Formel von Saha-Langmuir bestätigt.

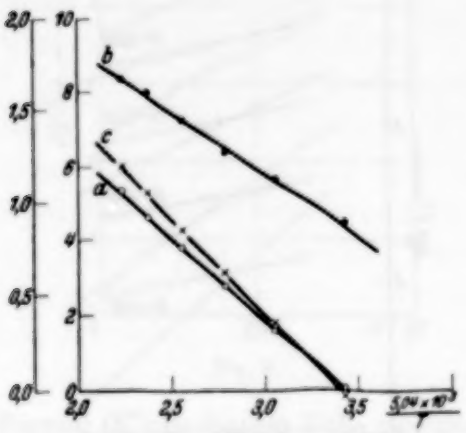


Fig. 4.

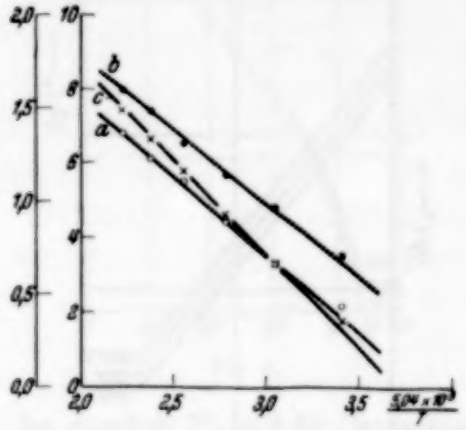


Fig. 5.

Versuche mit Natrium auf thoriertem Wolfram. Die Oberflächenionisation auf aktiven Oberflächen wurde in Fällen der Oberflächenionisation von Natrium und Kalium auf thoriertem Wolfram untersucht.

Mit Natrium wurden die Messungen folgendermaßen ausgeführt. Der Meßdraht wurde durch Erhitzung auf 2900° K entaktiviert, rasch auf 1810° K gebracht und der Elektronen- und Ionenstrom gemessen. Dann wurde der Draht durch Glühen bei 2200° K ein wenig aktiviert und wieder bei 1810° K die Elektronen- und Ionenemission gemessen. Das wurde so lange wiederholt, bis die Oberflächenbedeckung so groß war, daß der Ionenstrom unmeßbar klein wurde.

Nachdem eine Serie Messungen bei 1810° K und verschiedenen Θ beendet war, wurde der Draht wieder entaktiviert und die Elektronen- und Ionenströme bei 1627° K und verschiedenen Θ gemessen. Die Elektronenemission wurde dabei nicht nur bei 1627° K, sondern auch bei 1810° K beobachtet. Ebensolche Messungen wurden auch bei 1475° K ausgeführt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Fig. 6 mitgeteilt. Längs der Abszissenachse ist die Oberflächenbedeckung Θ, berechnet nach Langmuir, aufgetragen, längs der Ordinatenachse die Logarithmen der Ionenströme

plus einer Konstante. Die Punkte liegen sehr gut auf Geraden, was auf einen exponentiellen Zusammenhang zwischen i^+ und Θ hinweist.

Fig. 7 zeigt die Abhängigkeit des Logarithmus des Ionenstromes $\lg_{10} i^+$ von $\frac{5{,}04 \cdot 10^3}{T}$ bei den Oberflächenbedeckungen $\Theta = 0$, 0,2, 0,4 und 0,6; die entsprechenden Werte wurden nach den Geraden Fig. 6 berechnet. Die Neigung der erhaltenen Geraden erweist sich als unabhängig von Θ.

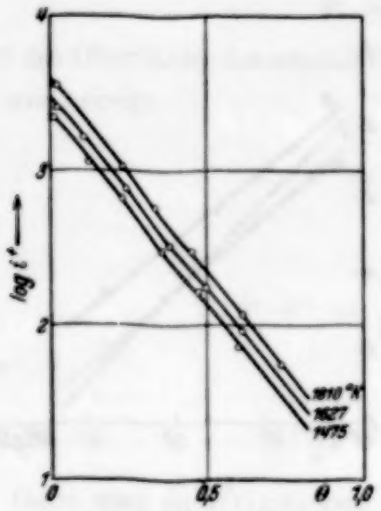


Fig. 6.

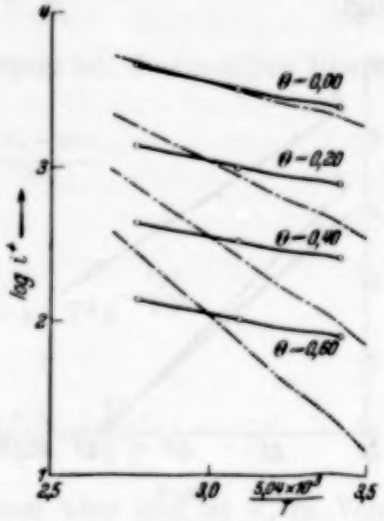


Fig. 7.

Der theoretisch berechnete Gang ist in der Figur punktiert aufgetragen. Die Berechnung erfolgte nach der Formel (3), wo für ψ die den verschiedenen Θ-Werten entsprechenden Austrittsarbeiten von Elektronen aus thoriertem Wolfram eingesetzt wurden. Der Übersichtlichkeit wegen sind die Kurven bei $\frac{5{,}04 \cdot 10^3}{T} = 3{,}0$ zum Schneiden gebracht.

Das durch T^2 dividierte Produkt des Ionen- und Elektronenstromes, welches bei reinen Metallen nur von der Temperatur, nicht aber von der Austrittsarbeit abhängt, bleibt, wie Fig. 8 zeigt, für thoriertes Wolfram bei Änderung von Θ und gleicher Temperatur nicht konstant.

Versuche mit Kalium auf thoriertem Wolfram. In diesem Falle wurden die Messungen wie folgt ausgeführt. Der Meßdraht wurde bis auf einige Θ aktiviert und die Ionen- und Elektronenströme nacheinander bei 1810, 1627, 1475° K und wieder bei 1810° K gemessen. Waren die Elektronenströme bei der ersten und letzten Messung gleich, so war dies ein sicheres Zeichen dafür, daß während der Messung Θ konstant blieb.

Fig. 9 zeigt die Abhängigkeit $\lg_{10} i^+$ von $\frac{5{,}04 \cdot 10^3}{T}$ bei den Temperaturen des Meßdrahtes $T = 1810$, 1627 und 1475° K.

Bei der Oberflächenionisation von Kalium kann man das zweite Glied im Nenner der Formel (2) nicht vernachlässigen. Deshalb wird auch die

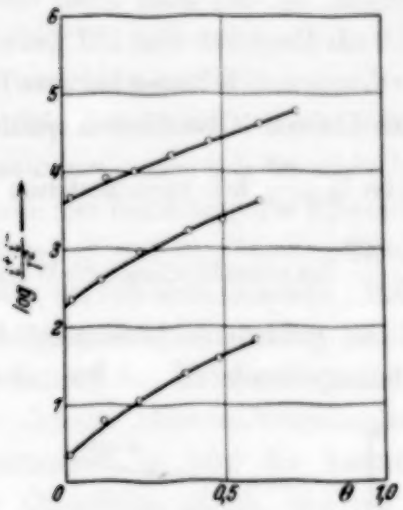


Fig. 8.

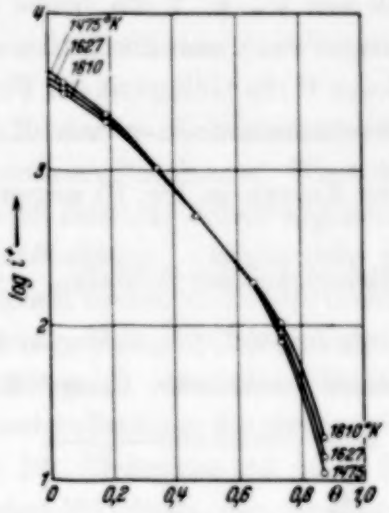


Fig. 9.

Formel (3″) in diesem Falle ungültig. Ist nämlich $V_i = 4{,}32$ (Ionisationspotential des Kaliums) und $\psi = 4{,}55$ (Austrittsarbeit von reinem Wolfram), so ändert sich die Größe $e^{-\frac{(V_i - \psi)\varepsilon}{kT}}$ im Temperaturgebiet 1400 bis 2300° K von 6,65 bis zu 3,18.

Nach der Formel von Langmuir-Saha

$$\frac{n^+}{n^\times} = \frac{1}{2} e^{-\frac{(V_i - \psi)\varepsilon}{kT}}$$

ist die Zahl $n^\times$ der neutral reflektierten Atome gleich der Differenz der Gesamtzahlen der auffallenden Atome und der sich bildenden Ionen

$$n^\times = n - n^+;$$

also ist

$$\frac{n^+}{n^\times} = \frac{n^+}{n - n^+}$$

oder

$$\frac{n^+}{n^\times} = \frac{i^+}{i_1^+ - i^+},$$

wo $i^+ = \varepsilon n^+$ der gemessene Ionenstrom von dem Meßdraht, und $i_1 = n\varepsilon$ der Ionenstrom ist, welcher erhalten würde, falls alle auffallenden Atome ionisiert würden.

Also ist

$$\frac{n^+}{n^\times} = \frac{i^+}{i_1^+ - i^+} = \frac{1}{2} e^{-\frac{(V_i - \psi)e}{kT}}. \tag{7}$$

Nehmen wir an, daß für reines Wolfram ($\Theta = 0$) die Formel (7) gültig ist, so können wir aus dem gemessenen Ionenstrom i^+ und den bekannten Werten von V_i, ψ, T die Größe i_1^+ berechnen. Ist uns aber diese Größe bekannt, so kann man durch Messung von i^+ als Funktion von $1/T$ bei verschiedenen Θ die Gültigkeit der Formel von Langmuir-Saha für den Fall der Oberflächenionisation von Kalium auf aktiven Oberflächen prüfen.

Die Kurven in Fig. 10 zeigen die Größe $\lg_{10} \frac{n^+}{n^\times}$ bei verschiedenen Θ. Die Abhängigkeit der Größe $\lg_{10} \frac{n^+}{n^\times}$ von $\frac{5{,}04 \cdot 10^3}{T}$ bei verschiedenen Θ-Werten ($\Theta = 0{,}0,\ 0{,}2,\ 0{,}4,\ 0{,}6,\ 0{,}8$) gibt Fig. 11. Die punktierte Linie zeigt den theoretisch berechneten Gang. Zur Berechnung wurde in die Formel (7)

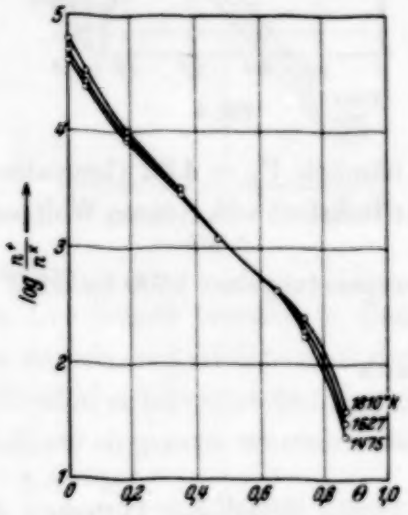


Fig. 10.

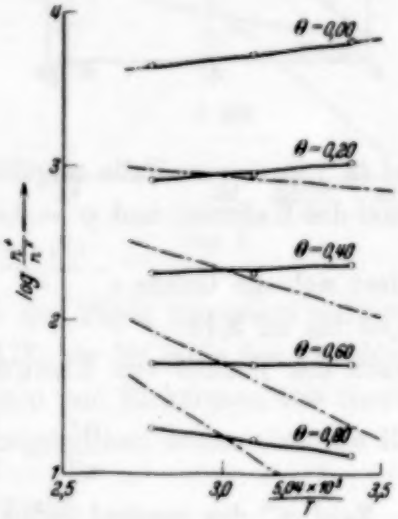


Fig. 11.

der dem Werte von ψ entsprechende Wert von Θ eingesetzt. Die Neigung der erhaltenen Geraden ändert sich in dem aus der Theorie folgenden Sinne, jedoch viel langsamer, als es die Theorie fordert.

Das Produkt $\frac{1}{T^2} \frac{n^+}{n^\times} i^-$, welches der oben besprochenen Größe $\frac{i^+ i^-}{T^2}$ analog ist, ist auch keine Konstante (Fig. 12 im Vergleich mit Fig. 8).

Diskussion der Resultate. Die Untersuchung der Oberflächenionisation von Natrium auf reinem Wolfram hat gezeigt, daß die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenionisation im Bereich der Fehlergrenzen durch die Langmuir-Sahasche Formel wiedergegeben wird.

Die Resultate der Messungen der Ionisation von Natrium- und Kaliumatomen auf einer thorierten Wolframoberfläche zeigten, daß die einfache Formel

$$\frac{n^+}{n^\times} = A\, e^{-\frac{(V_i - \psi)\,e}{k\,T}}$$

ungültig ist, falls für ψ die nach Langmuir berechneten Austrittsarbeiten bei verschiedenen Θ benutzt wurden.

Die Ergebnisse der mit Natrium auf thoriertem Wolfram ausgeführten Messungen lassen sich am einfachsten folgendermaßen deuten. Wie bekannt, wurde zur Erklärung der Abweichungen vom Schottky-Effekt angenommen, daß bei $\Theta < 1$ die Thoriumdipole auf der Wolframoberfläche nicht gleichmäßig verteilt sind, sondern „Inseln" (potches) bilden, so daß die Oberfläche nicht homogen ist, sondern Stellen aufweist, wo das Wolfram rein ist, und solche, wo die Thoriumbedeckung am größten ist. Sind die Dimensionen der „Inseln" klein im Vergleich zu der Phasenwellenlänge der verdampfenden Elektronen, so wird die Austrittsarbeit für Elektronen an allen Stellen der Oberfläche gleich, und ein bestimmter Mittelwert von verschiedenen „lokalen" Austrittsarbeiten sein. Die Phasenwellenlänge der verdampfenden Atome ist, ihrer großen Masse wegen, viel geringer als die der Elektronen, und die Austrittsarbeit für Ionen wird nicht durch den Mittelwert aller Austrittsarbeiten längs der Oberfläche bestimmt, sondern durch die Austrittsarbeit an dem Punkte, wo sich ein Atom oder ein Ion befindet. Demnach werden Natriumatome, welche auf von Thorium unbedeckte Teile des Drahtes fallen, so ionisiert, als ob sie auf reines Wolfram fielen. Die Natriumatome aber, welche auf von Thorium ganz bedeckte Flächen fallen, werden praktisch gar nicht ionisiert (die Ionisation von Natrium auf vollständig aktiviertem Wolfram ist bei 1800° K etwa $4 \cdot 10^5$mal geringer als auf reinem Wolfram). Dabei wird die Zahl der verdampfenden Natriumionen gleich

$$n^+ = \frac{n}{2}\, e^{-\frac{(V_i - \psi)\,e}{k\,T}}\, S(\Theta),$$

wo $S(\Theta)$ die wirksame Oberfläche, auf welcher die Ionisation stattfindet, d. h. die von Thoriumatomen freie Oberfläche ist. Die Temperaturabhängigkeit des Ionisationsgrades ist dabei, wie ohne weiteres ersichtlich, eine Gerade, deren Neigung unabhängig von Θ und gleich $V_i - \psi \sim 0{,}6$ ist (längs der Abszissenachse ist $\frac{5{,}04 \cdot 10^3}{T}$, längs der Ordinatenachse $\lg_{10} i^+$ aufgetragen). Wie Fig. 7 zeigt, trifft dies auch tatsächlich zu. Mit wachsender

Oberflächenbedeckung Θ nimmt die freie Oberfläche ab, weshalb auch der Ionenstrom, bei ein und derselben Temperatur gemessen, abnehmen muß. Diese Erscheinung wurde auch beobachtet (Fig. 6 und 9). Das Anwachsen der Größe $i^+ i^-, T^2$ mit wachsendem Θ deutet darauf hin, daß das Ansteigen der Elektronenemission infolge der Verminderung der mittleren Austrittsarbeit rascher vor sich geht als die Verminderung der reinen Oberfläche.

Bei der Oberflächenionisation von Kalium sind die Erscheinungen im allgemeinen dieselben. Die Temperatur-Ionenstromkurven bei verschiedenen Θ verlaufen aber, wie Fig. 11 zeigt, nicht parallel zueinander.

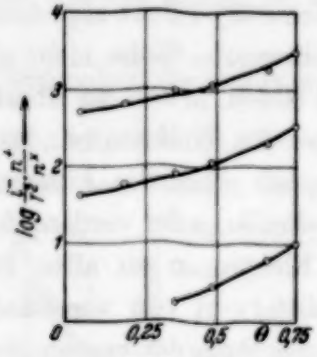


Fig. 12.

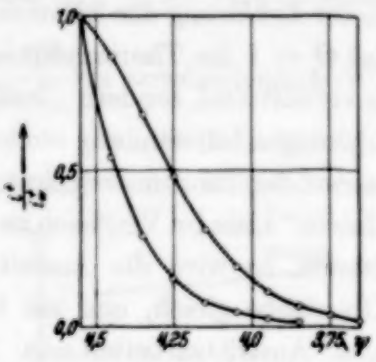


Fig. 13.

Dies läßt sich erklären, wenn man berücksichtigt, daß die Änderung des Kontaktpotentials am Rande einer Thoriuminsel nicht sprunghaft geschieht, sondern daß es ein Grenzgebiet gibt, wo das Kontaktpotential sich von dem dem reinen Wolfram entsprechenden Wert stetig bis zu dem dem vollständig aktivierten Wolfram entsprechenden Werte ändert. Offenbar wird auch der Ionisationsgrad der auf diese Übergangsgebiete fallenden Atome zwischen denen auf reinem und aktiviertem Wolfram liegen.

Ändert sich das Kontaktpotential im Übergangsgebiet nach einem bestimmten Gesetz, so nimmt der Ionisationsgrad von Kalium und Natrium $(n^+/n^\times)$ nach einem für beide Metalle gleichen Gesetze ab.

Die Abnahme des Ionenstromes bei konstanter Zahl der auffallenden Atome wird für Natrium viel rascher als für Kalium erfolgen. Fig. 13 zeigt die Abhängigkeit der Ionenströme für Kalium (obere Kurve) und Natrium (untere Kurve), berechnet nach Formel (2). (Der Ionenstrom von reinem Wolfram wurde in beiden Fällen gleich 1 gesetzt.) Offenbar wird der Ionenstrom von den Übergangsgebieten für Natrium einen wesentlich geringeren Anteil des Gesamtstromes ausmachen als für Kalium. Man kann praktisch annehmen, daß Natrium nur auf reinem Wolfram ionisiert wird, und daß der Strom von den Übergangsgebieten zu vernachlässigen ist. Bei der

Oberflächenionisation von Kalium spielt der Strom von den Übergangsgebieten schon eine größere Rolle und kann bei größeren Werten von Θ, wo die Oberfläche von reinem Wolfram schon gering ist, einen merkbaren Teil des Gesamtstromes betragen.

Bei geringen Werten der Oberflächenbedeckung Θ wird, wenn die Übergangsgebiete eine untergeordnete Rolle spielen, die Temperaturabhängigkeit des Ionenstromes nahezu dieselbe sein wie bei einer reinen Wolframoberfläche. Bei großen Θ-Werten, wobei die Ionenströme von den Übergangsgebieten von derselben Ordnung sind wie die Ionenströme von den Wolframgebieten, muß sich die Neigung der Temperatur-Ionenstromkurven so ändern, als ob sich die Austrittsarbeit der Oberfläche verminderte. Diese Erscheinung wurde auch beobachtet (Fig. 11). Die Abnahme des Ionenstromes und das Anwachsen der Größe Θ mit zunehmenden $\frac{n^+}{n^\times} i^-$ läßt sich ebenso wie für Natrium deuten (siehe oben).

Ein Vergleich der Kurven Fig. 6 und 9 zeigt, daß die Abnahme des Ionenstromes mit zunehmendem Θ für Kalium und Natrium in verschiedener Weise geschieht. Diese Verschiedenheit erscheint von dem oben erläuterten Standpunkt aus ganz begreiflich, da die effektiven Dimensionen der Thoriuminseln für Natrium größer als für Kalium sind.

Diese Auffassung erlaubt also, alle bei der Oberflächenionisation von Alkalimetalldämpfen auf thoriertem Wolfram beobachteten Erscheinungen befriedigend zu erklären.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. P. Lukirsky für seine Ratschläge und sein stetiges Interesse an der Arbeit meinen Dank auszusprechen.

Physikalisches Institut der Universität.

Die Berechnung der Erwärmung von zylindrischen Körpern im Kondensatorfelde.

Von **N. N. Malov** in Moskau.

(Eingegangen am 2. Juli 1934.)

Es ist die Feldverteilung in zylindrischen Dielektrika berechnet. Die Ergebnisse dieser Berechnungen lassen einige Erscheinungen im hochfrequenten Kondensatorfelde erklären.

§ 1. Problemstellung. Bei der Untersuchung des Einflusses hochfrequenter Kondensatorfelder auf Gewebe und Flüssigkeiten findet gewöhnlich eine unerwünschte Erwärmung der Objekte statt. Um diese Erwärmung zu verhindern, ist es möglich, den Probierzylinder mit dem Objekt in ein abkühlendes Bad einzusenken. Es ist von Interesse, die Bedingungen zu untersuchen, unter welchen das Bad keine merkliche Veränderungen in der Stärke des Feldes im Objekt hervorruft.

Wir nehmen an, daß die zu untersuchende, sowie auch die abzukühlende Flüssigkeit sich in koaxialen Probierzylindern befindet; die Dielektrizitätskonstanten (DK) seien gleich ε_1, ε_2, die Leitfähigkeiten nehmen wir gleich Null an (vollkommene Dielektrika).

Wir können folgende Aufgabe stellen: In einem homogenen elektrischen Felde $E_0\,(\varepsilon_0 = 1)$, das der Y-Achse parallel ist, befinden sich einige koaxiale Zylinder mit den DK $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ und Halbmesser a, b, c. Wir nehmen an, daß die Durchmesser der Zylinder klein im Vergleich mit der Ausbreitung des Feldes nach der Z-Achse und daß die Längen der Zylinder, sowie auch die Ausbreitung des Feldes nach der X-Achse unendlich groß seien.

Das äußere Feld läßt sich mit Hilfe der Potentialfunktion

$$\varphi_0' = -E_0 y = -E_0 \varrho \cos \vartheta \qquad (\varrho > c) \tag{1}$$

bestimmen, wo ϱ und ϑ den Polarvektor und der Polarwinkel bedeuten. Im inneren Zylinder bildet sich das Feld E_3; dies Feld muß homogen sein (da im Koordinatensprung kein Potentialsprung stattfinden soll). Die Potentialfunktion dieses Feldes ist

$$\varphi_3 = -E_3 y = -E_3 \varrho \cos \vartheta \qquad (0 \leqq \varrho \leqq a). \tag{2}$$

Im zweiten Zylinder bilden sich ein homogenes Feld E_2' und ein Zusatzfeld (dies Feld ist dem Felde eines Dipols ähnlich), das sich bei Vergrößerung

des Radiusvektors ϱ verkleinert. Wir können also für den zweiten Zylinder folgende Potentialfunktion aufschreiben:

$$\varphi_2 = -E_2' \varrho \cos\vartheta + \frac{m_2}{2\pi\varepsilon_2}\frac{\cos\vartheta}{\varrho} \quad (a \leqq \varrho \leqq b). \tag{3}$$

Um die Werte des Feldes E_2' und des Momentes m_2 zu bestimmen, wollen wir die Grenzbedingung betrachten.

Bei $\varrho = a$ sollen die Potentialfunktionen und die Normalkomponenten der Induktion stetig sein. Also können wir schreiben:

$$-E_3 a\cos\vartheta = -E_2' a\cos\vartheta + \frac{m_2}{2\pi\varepsilon_2}\frac{\cos\vartheta}{a}, \tag{4}$$

$$-\varepsilon_3 E_3\cos\vartheta = -\varepsilon_2 E_2\cos\vartheta - \frac{m_2}{2\pi}\frac{\cos\vartheta}{a^2}. \tag{5}$$

Aus den Gleichungen (4) und (5) finden wir

$$E_2' = E_3\frac{\varepsilon_2+\varepsilon_3}{2\varepsilon_2}, \quad m_2 = \pi a^2(\varepsilon_3-\varepsilon_2)E_3. \tag{6}$$

Das Feld im ersten Zylinder läßt sich auf ähnliche Weise durch die Gleichung

$$\varphi_1 = -E_1'\varrho\cos\vartheta + \frac{m_1}{2\pi\varepsilon_1}\frac{\cos\vartheta}{\varrho} \quad (b \leqq \varrho \leqq c) \tag{7}$$

bestimmen. Mittels Grenzbedingungen bei $\varrho = b$ können wir leicht finden:

$$E_2' - \frac{m_2}{2\pi\varepsilon_2}\frac{1}{b^2} = E_1' - \frac{m_1}{2\pi\varepsilon_1}\frac{1}{b^2}, \tag{8}$$

$$\varepsilon_2 E_2' + \frac{m_2}{2\pi b^2} = \varepsilon_1 E_1' + \frac{m_1}{2\pi b^2}.$$

Endlich bildet sich im äußeren Raume außer einem homogenen Felde auch ein Zusatzfeld aus. Wir können daher schreiben:

$$\varphi_0 = \varphi_0' + \frac{m_0}{2\pi}\frac{\cos\vartheta}{\varrho} \quad (c \leqq \varrho).$$

Nun geben die entsprechenden Grenzbedingungen bei $\varrho = c$:

$$E_1' - \frac{m_1}{2\pi\varepsilon_1}\frac{1}{c^2} = E_0 - \frac{m_0}{2\pi}\frac{1}{c^2}, \quad \varepsilon_1 E_1 + \frac{m_1}{2\pi}\frac{1}{c^2} = E_0 + \frac{m_0}{2\pi}\cdot\frac{1}{c^2}. \tag{9}$$

Aus allen diesen Gleichungen erhalten wir die Möglichkeit, die Felder $E_1', E_2' E_3$, sowie auch die Momente m_1, m_2 mit dem äußeren Felde E_0 (dieses Feld ist gegeben) zu verknüpfen.

Diese allgemeinen Gleichungen wollen wir jetzt in einigen besonderen Fällen untersuchen.

§ 2. Ein einziger Zylinder. Befindet sich im äußeren homogenen Felde E_0 ($\varepsilon_0 = 1$) nur ein einziger Zylinder mit der DK ε_3, so bildet sich in diesem Zylinder das Feld $(E_3)_0$; dies Feld kann aus der Gleichung

$$E_0 = (E_3)_0 \frac{1 + \varepsilon_3}{2}$$

bestimmt werden. Wir haben also in diesem Falle

$$(E_3)_0 = \frac{2 E_0}{1 + \varepsilon_3}. \tag{10}$$

§ 3. Zwei Zylinder. Bei verschiedenen Messungen befindet sich die Flüssigkeit in einem Glaszylinder; es ist interessant, zu berechnen, wie groß der Einfluß der Glaswände ist. Das ist die Aufgabe für zwei Zylinder; die DK der Zylinder haben folgende Werte: $\varepsilon_3 = \varepsilon_3$, $\varepsilon_2 = 5$. Für einen gewöhnlichen Glaszylinder sei $2a = 9{,}6$ mm, $2b = 10{,}0$ mm; aus den Gleichungen (6 bis 8) bekommen wir

$$E_3 = \frac{2{,}06\, E_0}{\varepsilon_3 + 1{,}19}. \tag{11}$$

Also ist das Feld im inneren Zylinder (Flüssigkeit) ein wenig verändert. Diese Änderung

$$\frac{E_3}{(E_3)_0} = 1{,}08\left[1 - \frac{0{,}19}{\varepsilon_3 + 1{,}19}\right] \tag{12}$$

ist relativ klein; also ein dünnwandiger Glaszylinder übt keinen merklichen Einfluß auf das innere Feld aus. Bei dickeren Glaswänden wird die Feldverzerrung größer.

Wir wollen jetzt das Feld im Glaszylinder selbst berechnen. Das Gesamtfeld E_2 besteht aus einem homogenen Felde E_2' und einem Zusatzfelde. Für die Potentialfunktion schreiben wir

$$\varphi_2 = -E_2' y + \frac{m_2}{2\pi\varepsilon_2} \frac{\cos^2\vartheta}{y},$$

und das gesamte Feld wird aus der Gleichung

$$E_2 = -\frac{\partial \varphi_2}{\partial y} = E_2' + \frac{m_2}{2\pi\varepsilon_2} \frac{\cos^2\vartheta}{y^2} \quad (a \leqq y \leqq b) \tag{13}$$

bestimmt. Das Feld E_2 ist jetzt nicht homogen; für die mittlere Größe des Feldes können wir schreiben

$$(E_2)_m = E_3 \frac{\varepsilon_3 + \varepsilon_3}{2\,\varepsilon_2} + \frac{m_2}{4\,\pi\,\varepsilon_2} \frac{1}{(a + \Delta\, a)^2}, \tag{14}$$

wo

$$b - a = 2\,\Delta\, a, \quad y_m = a + \frac{b-a}{2}; \quad (\cos^2\vartheta)_m = \frac{1}{2}.$$

Aus diesen Gleichungen können wir einige interessante Folgerungen ziehen.

Es seien zwei Glaszylinder ($\varepsilon_2 = 5$) gegeben, von denen der erste eine Flüssigkeit (ε_3) enthält, der zweite Zylinder leer ist ($\varepsilon_3 = 1$). Wir erhalten dann für die inneren Felder $(E_3)_2$ und $(E_3)_1$:

$$(E_3)_2 = \frac{2{,}06\,E_0}{\varepsilon_3 + 1{,}19}, \quad (E_3)_1 = 0{,}94\,E_0. \tag{15}$$

Für die gesamten Felder im Glas bekommen wir in beiden Fällen:

$$(E_2)_2 = 0{,}305\left[1 + \frac{0{,}56}{\varepsilon_3 + 1{,}19}\right], \quad (E_2)_1 = 0{,}384\,E_0. \tag{16}$$

Das Verhältnis dieser Felder ist gleich:

$$(E_2)_2 : (E_2)_1 = 0{,}795\left[1 + \frac{0{,}56}{\varepsilon_3 + 1{,}19}\right]. \tag{17}$$

Wir sehen also, daß das Feld (also auch die Erwärmung) im Glas des leeren Zylinders größer ist als das Feld im gefüllten Zylinder. Daraus erklärt sich die bekannte Tatsache, daß im halbgefüllten Probierzylinder das Glas im leeren Teile des Zylinders sich stark erwärmt (natürlich ruft die Flüssigkeit, die den relativ kalten Teil des Glases berührt und eine große Wärmekapazität hat, eine zusätzliche Abkühlung des Glases hervor, wenn die Erwärmung der Flüssigkeit im Felde kleiner ist als die Glaserwärmung).

Die ungleichmäßige Erwärmung der Flüssigkeit (die Verschiedenheit in tiefen und hohen Schichten der Flüssigkeit kann 400% erreichen, wobei die höhere Schicht sich am stärksten erwärmt) kann auch teilweise dieser vergrößerten Erwärmung des Glases im leeren Teil des Zylinders zugeschrieben werden; selbstverständlich kann in diesem Falle auch die Konvektion der Flüssigkeit eine gewisse Rolle spielen.

Endlich ist es hiernach möglich, die bekannte Erscheinung der sehr starken Erwärmung des Schwanzes und der Pfoten bei kleinen Tieren (Mäuse, Kaninchen usw.), die sich im hochfrequenten Kondensatorfelde befinden, zu erklären.

Nehmen wir an, daß die Pfote aus zwei Zylindern besteht[1]) (den Knochen mit der DK $\varepsilon_3 = 6$ und dem Gewebe mit der DK $\varepsilon_2 = 81$), so finden wir mit Hilfe derselben Gleichungen:

$$E_2' = 0{,}537\, E_3; \qquad m_2 = -232\, a^2 E_3.$$

Weiter finden wir

$$E_0 = E_1' = 21{,}7\, E_3\left[1 - 0{,}84\left(\frac{a}{a + 2\,\Delta a}\right)^2\right]. \tag{18}$$

Und das gesamte Feld im Gewebe wird gleich

$$E_3 = E_2' + \frac{m_2 E_3}{4\pi\varepsilon_2 [a + \Delta a]^2} = 0{,}537\, E_3 \left[1 - 0{,}43\left(\frac{a}{a + \Delta a}\right)^2\right].$$

Die Felder E_3 und E_2 sind also mit dem äußeren Felde durch die Gleichungen verknüpft:

$$E_3 = \frac{0{,}046\, E_0}{1 - 0{,}84\left(\frac{a}{a + \varepsilon\,\Delta a}\right)^2}, \quad E_2 = 0{,}025\, E_0\, \frac{1 - 0{,}43\left(\frac{a}{a + \Delta a}\right)^2}{1 - 0{,}84\left(\frac{a}{a + 2\,\Delta a}\right)^2}. \tag{19}$$

Bei kleinen Δa erhalten wir für das Feld E_2:

$$E_2 = 0{,}089\, E_0\left[1 - \frac{19{,}5}{21 + \frac{a}{\Delta a}}\right]. \tag{20}$$

Die Gleichungen (19) und (20) zeigen, daß bei der Verkleinerung Δa die Felder E_3 und E_2 zunehmen. Daraus folgt, daß die Pfoten und der Schwanz, die mit einer dünnen Gewebsschicht bedeckt sind, am stärksten erwärmt werden müssen, was man in Wirklichkeit auch tatsächlich sehr deutlich beobachtet.

§ 4. Die Abkühlung der Objekte. Betrachten wir jetzt die Frage der Abkühlung der Objekte, die sich in einem Glaszylinder befinden und von einer flüssigen Schicht umgeben sind. Wir wollen annehmen, daß die Glaswände des Probierzylinders so dünn sind, daß sie selbst keine merkliche Änderung des Feldes im inneren Raume hervorrufen können (vgl. § 3).

Dann haben wir wieder den Fall zweier Zylinder; die DK des inneren Zylinders sei gleich ε_3 (der Halbmesser a); für den äußeren Zylinder hätten wir entsprechend ε_2 und b.

---

[1]) Vgl. z. B. N. Malov, Phys. ZS. **34**, 833, 1933.

In Abwesenheit des äußeren Zylinders wäre das innere Feld durch folgende Gleichung bestimmt:

$$(E_3)_0 = \frac{2E_0}{1+\varepsilon_3}. \tag{10}$$

Im Falle der beiden Zylinder wäre das innere Feld durch folgende Gleichung gegeben:

$$E_3 = \frac{4\varepsilon_2 E_0}{(\varepsilon_2+1)(\varepsilon_2+\varepsilon_3)+(\varepsilon_2-1)(\varepsilon_3-\varepsilon_2)(a/b)^2}$$

Das Verhältnis der Felder ist gleich:

$$E_3:(E_3)_0 = \frac{2\varepsilon_2(\varepsilon_3+1)}{(\varepsilon_2+1)(\varepsilon_2+\varepsilon_3)+(\varepsilon_2-1)(\varepsilon_3-\varepsilon_2)(a/b)^2}. \tag{21}$$

Wir wollen noch einige besondere Fälle untersuchen:

a) $\varepsilon_2 = \varepsilon_3$, d. h. die inneren und äußeren Flüssigkeiten sind die gleichen. In diesem Falle gibt die Gleichung (21):

$$E_3:(E_3)_0 = \frac{2\varepsilon_3(\varepsilon_3+1)}{2\varepsilon_3(\varepsilon_3+1)} = 1. \tag{22}$$

D. h., es finden keine Änderungen des inneren Feldes statt (da der Einfluß der Glaswände nicht mit in Betracht gezogen worden war, ist dieses Ergebnis ganz augenscheinlich).

b) Wenn die Abkühlung mit Wasser erfolgt ($\varepsilon_2 = 81$), so erhalten wir

$$E_3:(E_3)_0 = \frac{162(\varepsilon_3+1)}{82(81+\varepsilon_3)+80(\varepsilon_3-81)(a/b)^2}. \tag{23}$$

Ist die DK der zu untersuchenden Flüssigkeit klein (z. B. nehmen wir an, daß $\varepsilon_3 = 6$), so gibt die Gleichung (23):

$$E_3:(E_3)_0 = \frac{0{,}159}{1-0{,}84(a/b)^2}. \tag{24}$$

Soll die Feldveränderung klein sein, so müssen die Halbmesser a und b beinahe gleich sein. Die Dicke der Flüssigkeitsschichten soll aber größer sein als die Dicke der Glaswände; also sehen wir, daß die Abkühlung ohne Feldverzerrung unmöglich ist.

Bei großen Werten von b wird das Feld in der zu untersuchenden Flüssigkeit verkleinert. Da der Halbmesser b mindestens gleich $2a$ sein muß, so wird das innere Feld etwa auf den fünften Teil verkleinert. Bei noch dickeren Schichten des Wassers kann das innere Feld etwa sechsfach kleiner sein als das Feld ohne Abkühlung.

c) Wenn aber eine Flüssigkeit mit großer DK (z. B. $\varepsilon_3 = 81$) mittels einer Flüssigkeit, die eine kleine DK hat (z. B. $\varepsilon_2 = 6$), abgekühlt wird, so finden wir

$$E_3 : (E_3)_0 = \frac{1{,}62}{1 + 0{,}62\,(a/b)^2}, \tag{25}$$

und im Normalfalle ($b = 2a$) wird das innere Feld um etwa 1,4mal vergrößert; bei steigenden Werten des Halbmessers b ist die Feldvergrößerung etwa 1,6mal.

Also bei der Abkühlung eines Objektes muß die Dicke der abkühlenden Flüssigkeit groß genug (etwa $b = 2a$) und ihre DK der DK des Objektes beinahe gleich sein.

Für eine experimentelle Prüfung dieser Ergebnisse wurden die Gefäße aus drei koaxialen Zylindern hergestellt. Verschiedene Flüssigkeiten (destilliertes Wasser, Transformatorenöl, Glycerin) wurden geprüft. Es ist zu bemerken, daß die Erwärmung der Glaswände und der Übergang dieser Wärme in die Flüssigkeiten die Meßergebnisse beeinflußt, so daß eine genaue Prüfung unmöglich ist. Qualitativ wurden die Ergebnisse der Rechnung indessen ziemlich gut bestätigt, wie im Falle zweier Zylinder, so auch, wenn alle drei Zylinder mit Flüssigkeiten gefüllt waren, oder wenn man nur den inneren und äußeren Zylinder gefüllt hatte, der mittlere Zylinder aber leer blieb. Da die entsprechenden Berechnungen keine große praktische Bedeutung haben können, werden sie hier nicht angeführt.

§ 5. Der Tropfen einer Flüssigkeit in einer anderen Flüssigkeit. Wenn wir die entsprechenden Gleichungen auf den Fall kugelförmiger Körper anwenden[1]), so finden wir, daß im Falle einer kleinen Kugel, die die DK ε_3 hat und sich in einem unbegrenzten Mittel mit DK ε_2 befindet, das Feld in der Kugel gleich ist:

$$E_3 = \frac{3\,\varepsilon_2}{2\,\varepsilon_2 + \varepsilon_3} E_2. \tag{26}$$

Wenn aber das Mittel ganz homogen ist ($\varepsilon_3 = \varepsilon_2$), so wird das Feld in der inneren Kugel gleich

$$(E_3)_0 = E_2 \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_3}. \tag{27}$$

Das Verhältnis der Felder beträgt also

$$E_3 : (E_3)_0 = \frac{3\,\varepsilon_3}{2\,\varepsilon_2 + \varepsilon_3} = \frac{3}{1 + \dfrac{2\,\varepsilon_2}{\varepsilon_3}}. \tag{28}$$

[1]) F. Ollendorf, Potentialfelder der Elektrotechnik. Berlin 1928.

Bei $\varepsilon_3 > \varepsilon_2$ wird das Feld in unserer Kugel verstärkt. Befindet sich ein Wassertropfen ($\varepsilon_3 = 81$) in einem großen Gefäße mit Transformatorenöl ($\varepsilon_2 = 5$), so ist die Feldsteigerung gleich:

$$E_3 : (E_3)_0 = 2{,}68.$$

Man kann sich denken, daß diese Feldsteigerung ein Sieden der Wassertropfen im Transformatorenöl hervorrufen kann, was im hochfrequenten Kondensatorfelde auch oft beobachtet wird, wenn das Öl ganz kalt ist.

§ 6. Zusammenfassung. Es wird eine Berechnung des elektrischen Feldes in zylindrischen Dielektrika ausgeführt. Auf Grund dieser Berechnung werden einige Erscheinungen erklärt, die man bei der Erwärmung von Flüssigkeiten und Geweben im hochfrequenten Kondensatorfelde beobachtet. Weiter werden die Bedingungen der Abkühlung der zu untersuchenden Objekte sowie auch die durch die Abkühlung hervorgerufenen Feldverzerrungen diskutiert.

Moskau, Staatliches Röntgeninstitut, den 11. Juni 1934.

Die Absorptionsspektren der Dämpfe der Halogenverbindungen von dreiwertigem Wismut und Antimon.

Von **K. Butkow** in Leningrad.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juli 1934.)

Die Absorption der Dämpfe von BiJ_3, $BiBr_3$ und SbJ_3 ist auf dem Gebiet von 7000 bis 2000 Å untersucht worden. Die Betrachtung der Siedetemperaturen läßt die untersuchten Moleküle zu den Atomverbindungen rechnen. — Die langwelligen Absorptionsmaxima sind mit einer Photodissoziation der Moleküle bei Abspaltung des angeregten Halogenatoms verbunden.

§ 1. Einleitung. Die Untersuchung der Absorptionsspektren der BiJ_3, $BiBr_3$ und SbJ_3-Dämpfe ist die Weiterentwicklung der Arbeiten des Verfassers in der Untersuchung der Absorptionsspektren der Dämpfe von Halogenverbindungen einwertiger [Tl [1]), Cu [2]), Au [2])] und zweiwertiger [Pb [3]), Cd [3]), Zn [3]), Hg [3]), Sn [4])] Metalle.

Die Untersuchung der dreiatomigen Moleküle MX_2 (M = Metall, X = Halogen) hat gezeigt, daß bei der Photodissoziation schwach polarer Moleküle mindestens eins von den Zerfallsprodukten sich im angeregten Zustande befindet, während stark polare dreiatomige Moleküle auch in nicht angeregte Teile zerfallen können. Die entsprechende Gesetzmäßigkeit für zweiatomige Moleküle des MX-Typus wurde erst von Franck und Kuhn festgestellt [5]).

Gehen wir darum zur Erörterung der Art der chemischen Bindung der vieratomigen RX_3-Moleküle (R—Bi, Sb, As, P) über. Betrachten wir die Siedepunkte (SP.) der Tabelle 1, so sehen wir, daß die Siedetemperaturen von RX_3 nicht hoch liegen und einen für die Halogenatomverbindungen charakteristischen Gang haben [6]). Sie nahmen nämlich beim Übergang von den Fluoriden zu den Jodiden zu. Bei Abnahme des Ionisationspotentials des Metalls (I_M) und der Zunahme des Dipolmoments (μ) (bei X = Const) nehmen die Siedetemperaturen zu, ein Hinweis darauf, daß in den betreffen-

---

[1]) K. Butkow, ZS. f. Phys. **58**, 232, 1929; Sinaida Boizowa u. K. Butkow, Phys. ZS. d. Sowjetunion 1934, im Druck. — [2]) K. Butkow u. Sinaida Boizowa, ebenda **5**, 393, 1934. — [3]) K. Butkow, ebenda **4**, 577, 1933. — [4]) K. Butkow, ebenda 1934, im Druck. — [5]) J. Franck u. H. Kuhn, ZS. f. Phys. **43**, 164; **44**, 607, 1927. — [6]) F. London, ZS. f. Phys. **63**, 245, 1930; ZS. f. phys. Chem. (B) **11**, 222, 1930.

den Verbindungen wie die Polarisierbarkeit so auch das Dipolmoment die Siedetemperaturen beeinflußt[1]).

Tabelle 1[2]).
Siedepunkte und Dipolmomente.

I_M	(kcal/Mol) R	237 P	230 As	192 Sb	167 Bi
RJ_3	SP.	—	400	400.	∽ 500
	$\mu \cdot 10^{18}$	0,0	0,96	1,58	—
RBr_3	SP.	173	221	280	453
	$\mu \cdot 10^{18}$	0,61	1,6	2,47	—
RCl_3	SP.	73,5	122	220	447
	$\mu \cdot 10^{18}$	0,8—0,9	∽ 2,0	3,12	—
RF_3	SP.	— 95	63	—	—
	$\mu \cdot 10^{18}$	—	2,65	—	—

Die oben erwähnten RX_3-Moleküle wollen wir also zu den polaren Atomverbindungen rechnen und folglich annehmen, daß bei der Photodissoziation wenigstens eins der Zerfallsprodukte sich im angeregten Zustande befindet.

§ 2. Absorptionsspektren von BiJ_3, $BiBr_3$ *und* SbJ_3. Um die Absorptionsspektren der BiJ_3-, $BiBr_3$- und SbJ_3-Dämpfe in dem Gebiet von 7000 bis 2000 Å zu untersuchen, wurde dieselbe Apparatur angewandt wie bei den dreiatomigen MX_2-Molekülen[3]).

Beim Erhitzen des **BiJ_3** auf 240° C in einem ausgepumpten und abgeschmolzenen Quarzgefäß tritt gegen 2000 Å (Untersuchungsgrenze) eine kontinuierliche, sich bei Erhöhung der Temperatur (und auch des Dampfdruckes) nach den langen Wellen hin fortpflanzende Absorption ein. Es sind unzweideutig die Absorptionsmaxima 4150, 3386 und 2810 Å festgestellt worden. Die allmähliche Entwicklung des Absorptionsspektrums ist in Fig. 1 dargestellt. Längs der Abszissenachse sind die Grenzen der Absorptionsmaxima (in Volt) eingetragen, und die Ordinaten sind den umgekehrten Temperaturen (in absoluten Graden) proportional. Bei einer

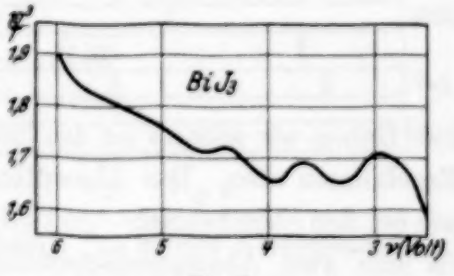


Fig. 1.

[1]) Vgl. A. E. van Arkel u. J. H. de Boer, Chemische Bindung usw. 1931. — [2]) Die Dipolmomente sind der Arbeit von Mary S. Malone u. A. L. Ferguson (Journ. Chem. Phys. **2**, 99, 1934) entnommen. — [3]) K. Butkow, Phys. ZS. d. Sowjetunion **4**, 577, 1933.

Temperatur von 360° C erreicht die langwellige Grenze 4980 Å (2,48 Volt). Wie aus Fig. 1 zu ersehen, treten bei Erhöhung des Dampfdruckes des BiJ_3 die Maxima in der Reihenfolge $3 \to 1 \to 2$ auf.

Das Absorptionsspektrum des **$BiBr_3$** ist bei Temperaturen von 160 bis 295° C untersucht worden. Bei 160° C setzt die Absorption gegen 2000 Å ein und erstreckt sich bei Steigerung der Temperatur in Form eines kontinuierlichen Spektrums in der langwelligen Richtung. Es sind die Absorptionsmaxima von 3225 und 2660 Å festgestellt worden. Die Entwicklung des

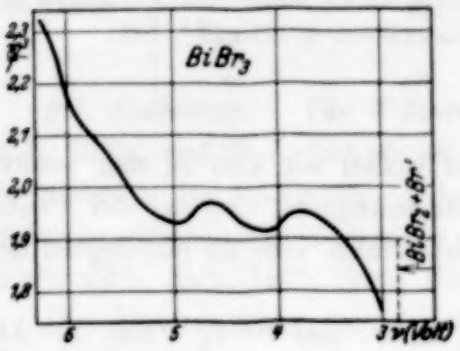


Fig. 2.

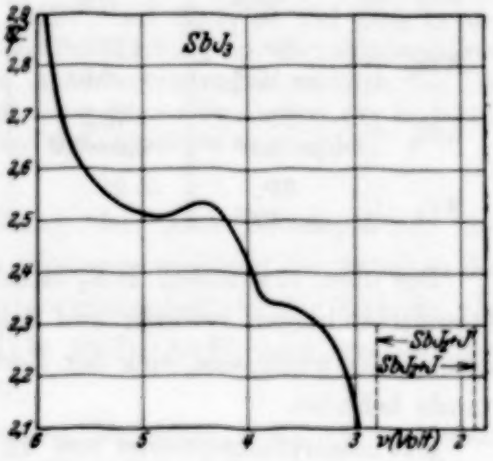


Fig. 3.

Spektrums ist in Fig. 2 wiedergegeben. Bei einer Temperatur von 295° C erreicht die langwellige Grenze des ersten Maximums 4120 Å (3,0 Volt). In Fig. 2 zeigt der Pfeil die Abspaltungsenergie des angeregten Bromatoms, nämlich die Energie der Reaktion (1):

$$BiBr_3 + A'_{BiBr_3} = BiBr_2 + J'. \qquad (1)$$

Gehen wir sodann zu den bei der Untersuchung von **SbJ_3** erhaltenen Ergebnissen über. Das Absorptionsspektrum des SbJ_3-Dampfes ist ebenso wie bei den oben betrachteten BiJ_3- und $BiBr_3$-Verbindungen kontinuierlich. Es sind zwei Absorptionsmaxima, 3430 und 2770 Å, festgestellt worden. Die Entwicklung des Absorptionsspektrums zeigt Fig. 3. Bei einer Temperatur von 204° C erreicht die langwellige Grenze des ersten Maximums 4150 Å (2,97 Volt). Die Pfeile in Fig. 2 zeigen die Abspaltungsenergie der Jodatome von dem SbJ_3-Molekül im normalen und im angeregten Zustande.

§ 3. Deutung der Ergebnisse. Der Vergleich der langwelligen Grenzen der ersten Absorptionsmaxima der RX_3-Moleküle mit Dissoziationsenergien

nach den Gleichungen (2) und (3) führt zu der Schlußfolgerung (siehe Tabelle 2), daß die in § 1

$$RX_3 + A_{RX_3} = RX_2 + X, \tag{2}$$

$$RX_3 + A'_{RX_3} = RX_2 + X' \tag{3}$$

ausgesagte Annahme eines Zusammenhanges des ersten Absorptionsmaximums mit der Photodissoziation nach der Gleichung (3) sich experimentell bewährt. Da die Angaben über die Energieniveaus der RX_2-Radikale fehlen, lassen sich zur Zeit die übrigen Absorptionsbanden nicht interpretieren.

Tabelle 2 (in Volt).

	Langwellige Grenze des ersten Maximums	A'_{RX_3}	A_{RX_3} [1]
SbJ_3	2,97	2,81	1,87
$BiBr_3$	3,00	2,84	2,39

Für die Abspaltungsenergie des Jodatoms von dem BiJ_3-Molekül erhalten wir demnach:

$$A_{BiJ_3} \backsim 2{,}48 - 0{,}94 = 1{,}54 \ (\backsim 35 \text{ kcal/Mol}).$$

Der Vergleich der Absorptionsspektren der RX_3-Dämpfe mit den Absorptionsspektren entsprechender Lösungen kann einige Schlußfolgerungen auf die Natur der Lösungen zulassen. Das Absorptionsspektrum der $BiBr_3$-Lösung in Äthyläther ist bis 2500 Å untersucht worden[2]). Die erste Absorptionsbande des $BiBr_3$-Dampfes stimmt mit der Absorptionsbande der Lösung (3225 Å) überein, was auf das Vorhandensein von $BiBr_3$-Molekülen in der Lösung hinzuweisen scheint. Die zweite Absorptionsbande des Dampfes ist im Spektrum der Lösung nicht festgestellt worden.

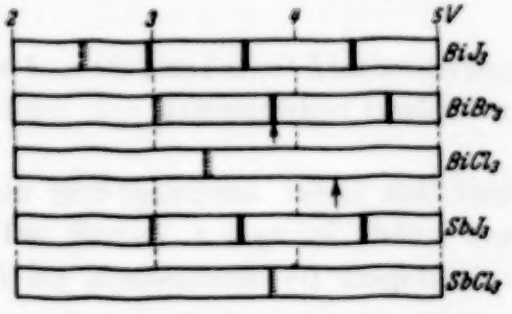


Fig. 4.

Die langwelligen Grenzen der kontinuierlichen Spektren für $BiCl_3$ (3,35 Volt) und $SbCl_3$ (3,80 Volt) wurden vor kurzem von Trivedi[2]) er-

---

[1]) Die Werte A_{RX_3} sind von B. Popow [ZS. f. phys. Chem. (russisch) 1934] berechnet worden. — [2]) H. Trivedi, Bull. Acad. Agra and Oudh Allahabad (India) **3**, 23, 1933.

halten, und es ist von Interesse, festzustellen, ob die $BiCl_3$- und $SbCl_3$-Absorptionsspektren nicht auch Absorptionsmaxima haben, da in dem Absorptionsspektrum der $BiCl_3$-Lösung in Äthyläther eine Absorptionsbande bei 2880 Å gefunden worden ist[1]).

In Fig. 4 werden die Absorptionsmaxima (kontinuierliche Linien) und die langwelligen Grenzen (punktierte Linien) der untersuchten BiJ_3-, $BiBr_3$- und SbJ_3-Spektren, sowie die langwelligen Spektralgrenzen von $BiCl_3$ und $SbCl_3$ nach Trivedi miteinander verglichen. Die Pfeile zeigen die Lage der Absorptionsmaxima der $BiBr_3$- und $BiCl_3$-Lösungen in Äthyläther nach Schaefer und Hein.

Leningrad, UdSSR., Molekülbaulaboratorium des Physikalischen Instituts der Universität.

---

[1]) K. Schaefer u. F. Hein, ZS. f. anorg. Chem. **100**, 249, 1917.

Absorptionsspektrum des Zinnsulfiddampfes.

Von **K. Butkow** und **W. Tschassowenny** in Leningrad.

(Eingegangen am 1. Juli 1934.)

Das Absorptionsspektrum des SnS-Dampfes ist in dem Gebiet von 3800 bis 2530 Å untersucht worden. Es sind zwei Bandensysteme mit Abschattierung nach der roten Seite hin festgestellt. Es sind die Kantenformeln angegeben. Das experimentell erhaltene Grundschwingungsquant stimmt mit dem theoretisch berechneten Schwingungsquant überein.

Da man es bei den meisten Verbindungen des MO- oder MS-Typus (M = Metall) mit einer geringen Flüchtigkeit zu tun hat, wurde die Untersuchung der Molekülspektren der Oxyde hauptsächlich nach der Emissionsspektrenmethode ausgeführt; bisher sind nur die ZnO-, CdO-, SnO- und PbO-Absorptionsspektren beobachtet worden. Auch die Molekülspektren MS sind sehr wenig gemessen worden, was das hiesige Laboratorium veranlaßt hat, die systematische Untersuchung der Sulfid-, Selenid- und Telluridspektren zu unternehmen. Zu Beginn unserer Arbeit waren nur die Kantenformeln GeS[1]) und MgS[2]) bekannt.

Die Untersuchung des Absorptionsspektrums des SnS-Dampfes wurde mit der früher beschriebenen Einrichtung des hiesigen Laboratoriums[3]) (großer Spektrograph der Firma Schmidt & Haensch) bei Temperaturen von 600 bis 840° C ausgeführt.

Im Gebiet von 3800 bis 2580 Å sind über 130 Banden mit Abschattierung nach der roten Seite hin gemessen worden. Der Messungsfehler beträgt für die Mehrzahl der Banden $\pm$ 0,2 Å.

Nach der Analyse des erhaltenen SnS-Spektrums haben sich zwei Bandensysteme feststellen lassen. Das System *A* liegt im Gebiet von 3799,0 bis 3276,7 Å und wird durch die Kantenformel (1) ausgedrückt:

$$\nu = 30280{,}5 + 315{,}6\,(v' + \tfrac{1}{2}) - 0{,}59\,(v' + \tfrac{1}{2})^2 - 484{,}5\,(v'' + \tfrac{1}{2}) + 0{,}50\,(v'' + \tfrac{1}{2})^2. \quad (1)$$

Das zweite System (*B*) liegt im Gebiet von 3164,2 bis 2580 Å und findet seinen Ausdruck in der Formel (2):

$$\nu = 34868{,}3 + 288{,}3\,(v' + \tfrac{1}{2}) - 1{,}255\,(v' + \tfrac{1}{2})^2 - 484{,}5\,(v'' + \tfrac{1}{2}) + 0{,}50\,(v'' + \tfrac{1}{2})^2. \quad (2)$$

[1]) C. V. Shapiro, R. C. Gibbs u. J. R. Johnson, Phys. Rev. **37**, 1709, 1931. — [2]) H. A. Wilhelm, Jowa State Coll. Journ. Sci. **6**, 475, 1932. — [3]) K. Butkow u. Sinaida Boizowa, Phys. ZS. d. Sowjetunion **5**, 393, 1934.

In den Formeln (1) und (2) bezeichnet v ($= 0, 1, 2, 3 \ldots$) die wahre Schwingungsquantenzahl (ganzzahlig). Das Grundschwingungsquant Sn S ist also gleich $\omega_{\mathrm{Sn\,S}} = 484\ \mathrm{cm}^{-1}$.

Wir berechnen $\omega_{\mathrm{Sn\,S}}$ nach den Grundschwingungsquanten der Moleküle von Sn O [824][1]), Ge S [580][2]) und GeO [984 cm^{-1}][3]). Wenn wir annehmen, daß verwandte Verbindungen den Dissoziationsenergien proportionale Konstanten der quasielastischen Kraft haben, so erhalten wir

$$\frac{\omega_{\mathrm{Sn\,S}}}{\omega_{\mathrm{Sn\,O}}} = \sqrt{\frac{D_{\mathrm{Sn\,S}} \cdot \mu_{\mathrm{Sn\,O}}}{D_{\mathrm{Sn\,O}} \cdot \mu_{\mathrm{Sn\,S}}}}, \tag{3}$$

wo D und μ bzw. die Dissoziationsenergie und die reduzierte Masse bezeichnen. Wir erhalten ebenfalls

$$\frac{\omega_{\mathrm{Ge\,S}}}{\omega_{\mathrm{Ge\,O}}} = \sqrt{\frac{D_{\mathrm{Ge\,S}} \cdot \mu_{\mathrm{Ge\,O}}}{D_{\mathrm{Ge\,O}} \cdot \mu_{\mathrm{Ge\,S}}}}. \tag{4}$$

Aus den Gleichungen (3) und (4) erhalten wir unter der Annahme

$$\frac{D_{\mathrm{Sn\,S}}}{D_{\mathrm{Sn\,O}}} = \frac{D_{\mathrm{Ge\,S}}}{D_{\mathrm{Ge\,O}}}:$$

$$\frac{\omega_{\mathrm{Sn\,S}} \cdot \omega_{\mathrm{Ge\,O}}}{\omega_{\mathrm{Sn\,O}} \cdot \omega_{\mathrm{Ge\,S}}} = \sqrt{\frac{\mu_{\mathrm{Sn\,O}} \cdot \mu_{\mathrm{Ge\,S}}}{\mu_{\mathrm{Sn\,S}} \cdot \mu_{\mathrm{Sn\,O}}}},$$

woraus $\omega_{\mathrm{Sn\,S}} = 472\ \mathrm{cm}^{-1}$ folgt, ein mit dem experimentell gefundenen $484\ \mathrm{cm}^{-1}$ übereinstimmender Wert.

Während die vorliegenden Untersuchungen im Gange waren, wurden die im Laboratorium von Prof. Dr. M. N. Saha über die Absorptionsspektren der Zink[4])-, Cadmium[4])- Quecksilber[4])- und Bleisulfide[5]) ausgeführten Arbeiten veröffentlicht. Alle genannten Verbindungen haben kontinuierliche Spektren mit zwei oder drei Absorptionsmaxima gegeben.

Die Untersuchung des Sn S- sowie des Sn Se- und des Sn Te-Spektrums wird bei uns unter größerer Dispersion (Gitterspektrograph) fortgesetzt. Ebenso ist die Untersuchung der Spektren von Nickelverbindungen mit Schwefel, Selen und Tellur im Gange (Sinaida Boizowa).

Leningrad, UdSSR., Molekülbaulaboratorium des Physikalischen Instituts der Universität.

---

[1]) P. C. Mahanti, ZS. f. Phys. **68**, 114, 1931. — [2]) C. V. Shapiro, R. C. Gibbs u. J. R. Johnson, l. c. — [3]) R. W. Shaw, Phys. Rev. **43**, 1043, 1933. — [4]) P. K. Sen Gupta, Proc. Roy. Soc. London (A) **143**, 438, 1934. — [5]) R. S. Sharma, Bull. Acad. Agra and Oudh Allahabad (India) **3**, 17, 1933.

Berichtigung zu der Arbeit: Über die Selbstenergie des Elektrons[1]).

Von **V. Weisskopf** in Zürich.

(Eingegangen am 20. Juli 1934.)

Auf S. 38 der oben zitierten Arbeit befindet sich ein Rechenfehler, der das Resultat der Rechnung für die elektrodynamische Selbstenergie des Elektrons nach der Löchertheorie Diracs in entscheidender Weise verfälscht hat. Ich bin Herrn Furry (University of California, Berkeley) für die liebenswürdige Mitteilung desselben zu großem Dank verpflichtet.

Der Grad der Divergenz der Selbstenergie in der Löchertheorie ist *nicht*, wie in l. c. behauptet wurde, ebenso groß wie in der Diracschen Einelektronentheorie, die Divergenz ist nur eine logarithmische. Der Ausdruck für den elektrostatischen und elektrodynamischen Teil der Selbstenergie E eines Elektrons mit dem Impuls p lautet nun richtig in den l. c. verwendeten Bezeichnungen:

$$E = E^S + E^D,$$

$$E^S = \frac{e^2}{h\sqrt{m^2c^2+p^2}}(2m^2c^2+p^2)\int_{k_0}^{\infty}\frac{\mathrm{d}k}{k} + \text{endl. Glieder},$$

$$E^D = \frac{e^2}{h\sqrt{m^2c^2+p^2}}(m^2c^2-\tfrac{4}{3}p^2)\int_{k_0}^{\infty}\frac{\mathrm{d}k}{k} + \text{endl. Glieder}.$$

Zum Vergleiche seien die auf Grund der Einelektronentheorie gewonnenen Ausdrücke angeführt:

$$E^S = \frac{e^2}{h}\int_0^{\infty}\mathrm{d}k + \text{endl. Glieder},$$

$$E^D = \frac{e^2}{h}\left[\frac{m^2c^2}{p\sqrt{m^2c^2+p^2}}\lg\frac{\sqrt{m^2c^2+p^2}+p}{\sqrt{m^2c^2+p^2}-p} - 2\right]\int_0^{\infty}\mathrm{d}k + \frac{2e^2}{h\sqrt{m^2c^2+p^2}}\int_0^{\infty}k\,\mathrm{d}k.$$

Der Rechenfehler entstand bei der Umformung des elektrodynamischen Anteils E^D für den Fall der Löchertheorie:

$$E^D = J_+^k(\vec{p}) - J_-^k(\vec{p}) \qquad k = 1 \text{ oder } 2,$$

[1]) V. Weisskopf, ZS. f. Phys. **89**, 27, 1934.

wobei $J_+^k(\vec{p})$ auf S. 38 in l. c. definiert ist, hingegen

$$J_-^k(\vec{p}) = -\frac{e^2}{2\pi h}\int \frac{\mathrm{d}\vec{k}}{k}\,\frac{P\,P_+ + \frac{1}{k^2}(\vec{k}\,\vec{p})^2 + (\vec{k}\,\vec{p}) + m^2c^2}{P\,P_+(P+P_+ + k)}$$

und nicht gleich der Größe $J_-^k(\vec{p})$ ist, von der es sich nur durch ein Vorzeichen unterscheidet. Ebenso ist für die Selbstenergie des Vakuums

$$E^D_{\mathrm{Vak}} = \sum_{k=1,2}\int J_-^k(\vec{p})\,\mathrm{d}\vec{p}$$

zu setzen.

Infolge des neuen Resultats bedarf die in Anmerkung 4 der Arbeit aufgeworfene Frage einer erneuten Prüfung, ob die Wentzelsche Methode[1]), durch geeignete Grenzübergänge die unendliche Selbstenergie zu vermeiden, in der Löchertheorie nicht doch zum Ziele führen könnte.

[1]) G. Wentzel, ZS. f. Phys. **86**, 479, 635, 1933.

Autorenregister.

Alfvén, Hannes und Ohlin, Per. Ein neuer Impulszähler. S. 416.

Alichanjan, A. und Kosman, M. Die Absorption harter Röntgenstrahlen im Blei. S. 779.

Alichanow, A. I. und Kosodaew, M. S. Emission positiver Elektronen aus einer radioaktiven Quelle. S. 249.

Asbach, H. R. s. Hiedemann, E.

Bandermann, W. H. E. Beitrag zur quantitativen photographischen Photometrie. S. 266.

Baumgardt, Ludwig. Über die Verallgemeinerung des Michelson-Versuches. S. 327.

Bethe, H. Zur Kritik der Theorie der Supraleitung von R. Schachenmeier. S. 674.

Blüh, Grete und Blüh, Otto. Untersuchungen über thermische Diffusion in Gasgemischen. S. 12.

— Otto s. Blüh, Grete S. 12.

Bolla, G. Neue Frequenzen im Raman-Spektrum des Äthylalkohols. S. 607.

Bomke, Hans. Über die Berechnung der äußeren Austrittsarbeit W_a aus der Kompressibilität. S. 542.

Brandt, A. F. s. Füchtbauer, Chr.

Burger, H. C. und Cittert, P. H. van. Bemerkung zu der Arbeit von L. Farkas und S. Levy: „Messung der Intensitätsverteilung und Breite von prädissoziierenden Linien des Al H-Moleküls." S. 70.

Butkow, K. Die Absorptionsspektren der Dämpfe der Halogenverbindungen von dreiwertigem Wismut und Antimon. S. 810.

— und Tschassowenny, W. Absorptionsspektrum des Zinnsulfiddampfes. S. 815.

Cartwright, C. Hawley u. Czerny, M. Durchlässigkeitsmessungen im Spektralbereich von 50 bis 240 μ. S. 480.

Cartwright, C. Hawley u. Czerny, M. Dispersionsmessungen am NaCl und KCl im langwelligen Ultrarot. II. S. 457.

Cassel, H. und Tohmfor, E. Über den Photoeffekt dünnster Schichten organischer Moleküle an der Grenze Wasser/Luft. S. 427.

Cavalloni, Ferenc. Über die relativen Intensitäten der Banden des N_2 α-Systems, gemessen im Vakuumbogen und im Nachleuchten des aktiven Stickstoffes. Anregungsfunktion des Stickstoffnachleuchtens. S. 342.

Cittert, P. H. van s. Burger, H. C.

Courvoisier, L. Ist die Lorentz-Kontraktion vom Brechungsindex abhängig? S. 48

Császár, E. Die Verallgemeinerung der Formel der schwarzen Strahlung. S. 667.

Czerny, M. Eine Methode zur Messung kleiner Ausschläge bei der Lichtzeigerablesung. S. 468.

— s. Cartwright, C. Hawley.

Derewjankin, S. s. Jacyna, W.

Diebner, K. s. Pose, H.

Dieck, G. Untersuchungen an Ionisationskammern und Feststellung von Strahlen definierter kurzer Reichweite. S. 71.

Dingler, Hugo. H. Helmholtz und die Grundlagen der Geometrie. S. 348.

Dobrezow, L. Ionisation von Alkalimetallatomen auf Wolfram, Molybdän und thoriertem Wolfram. S. 788.

Dommerich, Sofie. Festigkeitseigenschaften bewässerter Salzkristalle. VI. Richtungsabhängigkeit der Streckgrenze gleichmäßig abgelöster Steinsalzstäbchen. S. 189.

Finkelnburg, W. Über die Deutung der O_4-Spektren und die Existenz mehratomiger Polarisationsmoleküle. S. 1.

Fock, J. Zur Umwandlung der Ammoniumsalze: Der Einfluß des NH_4-Radikals auf das Anion. S. 38.

Fock, J. Das ultrarote Spektrum von Magnesiumoxyd S. 44.

Frank, Erich. Über Reichweite und Absorption natürlicher H-Strahlen. S. 764.

Franz, W. Über den Compton-Effekt am gebundenen Elektron. S. 623.

Füchtbauer, Chr., Schulz, P. und Brandt, A. F. Verschiebung von hohen Serienlinien des Natriums und Kaliums durch Fremdgase, Berechnung der Wirkungsquerschnitte von Edelgasen gegen sehr langsame Elektronen. S. 403.

Gapon, E. N. Zur Theorie des spontanen Positronzerfalls. S. 279.

Harmsen, H., Hertz, G. und Schütze, W. Weitere Versuche zur Isotopentrennung. Reindarstellung des schweren Wasserstoffs durch Diffusion. S. 703.

Haxel, O. Anregungsfunktion der Protonenemission des Aluminiumkerns bei hohen α-Strahl-Energien. S. 373.

Heisenberg, W. Bemerkungen zur Diracschen Theorie des Positrons. S. 209.

Henneberg, Walter. Über achromatische elektrische Elektronenlinsen. S. 742.

Henning, E. und Schade, R. Messungen an Geiger-Müllerschen Zählrohren mit blanken Elektroden. S. 597.

Hertz, G. s. Harmsen, H.

Hiedemann, E., Asbach, H. R. und Hoesch, K. H. Die Sichtbarmachung der stehenden Ultraschallwellen in durchsichtigen festen Körpern. I. Optische Untersuchung an einem Piezo-Quarz. S. 322.

Hoesch, K. H. s. Hiedemann, E.

Holst, W. Über ein neues Bandenspektrum von Aluminiumhydrid. S. 728.

— Über ein neues $^1\Sigma^{***} \rightarrow {}^1\Pi$-System des Aluminiumhydrids. S. 735.

— und Hulthén, E. Eine Untersuchung über die Bandenspektra des Aluminiumhydrids und Aluminiumdeutrides. S. 712.

Hulthén, E. s. Holst, W.

Jacyna, W., Derewjankin, S., Obnorsky, A. und Parfentjew, T. Zur thermodynamischen Theorie der Zustandsgleichung S. 331.

Jäckel, Paul, s. Steubing, Walter.

Johannson, H. Das elektrische Immersionsobjektiv als System der Braunschen Röhre. S. 748.

Kassel, Martin. Zur Strukturempfindlichkeit des Tieftemperatur-Ionenleitvermögens von Steinsalzkristallen. S. 287

Kaya, Seiji. Pulverfiguren des magnetisierten Eisenkristalls. S. 551.

Knauer, Friedrich. Über die Streuung von Molekularstrahlen in Gasen. II. S. 559.

König, Atty. Atomtrümmermessungen an metallischem Natrium. S. 197.

Kosman, M. s. Alichanjan, A.

Kosodaew, M. S. s. Alichanow, A. I.

Kudrjawzewa, W. Über die ultraviolette Fluoreszenz der röntgenisierten Steinsalzkristalle. S. 489.

Kullenberg, B. Zum Starkeffekt in Helium. S. 567.

Mahajan, L. D. Der Einfluß tiefen Druckes auf die Lebensdauer von flüssigen Tropfen an der Oberfläche derselben Flüssigkeit. S. 663.

Mahnke, Diedrich. Temperaturabhängigkeit der Dauerzugfestigkeit und Zerreißfestigkeit synthetischer Steinsalzkristalle. S. 177.

Malov, N. N. Die Berechnung der Erwärmung von zylindrischen Körpern im Kondensatorfelde. S. 802.

Meibom, R. v. u. Rupp, E. Berichtigung. S. 432.

Meixner, J. Über die Streuung von schnellen Elektronen nach der Diracschen Theorie. S. 312.

Mönch, G. Temperatureinfluß auf die Voltaspannung der Metalle. S. 433.

— Die Temperaturabhängigkeit der Voltaspannung von Kupferoxydul. S. 576.

Neugebauer, Th. Zur Theorie der Polarisationsenergie im kubischen Gitter. S. 693.

Obnorsky, A. s. Jacyna W.

Ohlin, Per s. Alfvén Hannes.

Olsson, E. Ein Bandenspektrum des Se_2. (Vorläufige Mitteilung.) S. 138.

Ortner, Gustav und Schintlmeister, Josef. Zur Radioaktivität von Samarium. S. 698.
Parfentjew, T. s. Jacyna W.
Paton, R. F. Protonenemission durch Bor und Phosphor unter der Einwirkung energiereicher α-Strahlen. S. 586.
Petržilka, V. und Zachoval, L. Sichtbarmachuug von Schwingungen einer Quarzplatte mittels der Schlierenmethode. S. 700.
Pfundt, P. Die Druckabhängigkeit des Restionisationsstromes in ihrer Beziehung zu der Ultrastrahlungsmessung. S. 440.
Picht, Johannes. Zur Theorie der Interferenzerscheinungen an Linsenrasterfilmen. S. 421.
Pike, Eugene W. Beitrag zur Kenntnis des normalen Kathodenfalls. S. 319.
Pose, H. und Diebner, K. Streuung von α-Teilchen an H-Kernen. S. 773.
Rao, I. Ramakrishna. Ramanfrequenzen des Natriumnitrats in verschiedenen Zuständen. S. 650.
— Struktur und Polarisation der Ramanbanden des Wassers. S. 658.
Reverdatto, Ludmila. Über die Absorption des Lichtes in NaCl-Kristallen, welche einem Elektronenbombardement unterworfen sind. S. 512.
Rupp, E. Polarisation der Elektronen in magnetischen Feldern. S. 166.
— s. Meibom, R. v.
Salow, H. Bemerkung zu vorstehender Arbeit „Über die Deutung der O_4-Spektren und den Nachweis mehratomiger Polarisationsmoleküle". S. 11.
Schachenmeier, R. Zur Theorie der Supraleitung. Entgegnung an Herrn Bethe. S. 680.
Schade, R. s. Henning, E.
Schintlmeister, Josef s. Ortner, Gustav.
Schütze, W. s. Harmsen, H.
Schulz, P. s. Füchtbauer Chr.
Schulze, Rudolf. Erklärungsversuch des Dunkelstromes der Alkalizellen als Glühelektronenstrom. S. 63.
Schweikert, G. Zur Theorie der Zustandsgleichung I. S. 355.
Sokolow, A. Über die Energieniveaus des Elektrons in einem endlichen Kristallgitter. S. 520.
Sommermeyer, K. Die Sondencharakteristiken der Entladungen in Gasen von hohen Drucken. S. 232.
Specht, Paul. Über den Gleichrichter- und Photoeffekt am Siliciumcarbiddetektor. S. 145.
Steubing, Walter und Jäkel, Paul. Über die Ursache der anomalen Verschiebungen im Starkeffekt des Wasserstoffs. S. 112.
Tartakowsky, P. Lichtelektrische Leitung und Energieniveaus der Elektronen in Kristallen. S. 504.
Thomfor, E. s. Cassel, H.
Trumpy, B. Raman-Effekt und Konstitution der Moleküle. VII. Depolarisation der Raman-Frequenzen cis- und trans-isomerer Verbindungen. Raman-Frequenzen in CH_2Br_2 und ihre Polarisation. S. 133.
Tschassowenny, W. s. Butkow, K.
Weisskopf, V. Berichtigung zu der Arbeit: Über die Selbstenergie des Elektrons. S. 817.
Wenzel, Paul. Zur Theorie der anomalen α-Streuung. S. 754.
Werner, Sven. Die Entladungsformen im zylindrischen Zählrohr. S. 384.
Zachoval, L. s. Petržilka, V.

Namenregister für Band 86 bis 90.

Ader, Heinrich s. Trautz, Max **89**, 1, 12, 15.

Aderhold, H. und Weiss, H. E. Das Ramanspektrum der Salpetersäure **88**, 83.

Akulov, N. Zur Theorie der Hall-, Nernst-, Ettingshausen- und Righi-Leduc-Effekte **87**, 768.

Alam, Md. Sharf. Das Auftreten eines negativen Minimums in der Widerstands-Hysteresis-Schleife des Nickels in longitudinalen magnetischen Feldern **87**, 255.

Alfvén, Hannes und Ohlin, Per. Schwingende Elektronenröhre mit stark positivem Gitter und deren Anwendung als Thyratronersatz **89**, 826.

— — Ein neuer Impulszähler **90**, 416.

Alichanjan, A. und Kosman, M. Die Absorption harter Röntgenstrahlen im Blei **90**, 779.

Alichanow, A. I. und Kosodaew, M. S. Emission positiver Elektronen aus einer radioaktiven Quelle **90**, 249.

Ardenne, Manfred von. Untersuchungen über achromatische Elektronenlinsen. **86**, 802.

— Beitrag zur Elektronenoptik Braunscher Röhren **88**, 251.

Arzybyschew, S. Zur Kinetik der additiven Verfärbung von Alkalihalogeniden. I. **88**, 260.

— und Jushakow, V. Veränderung des Widerstandes von Nickeldraht beim Spannen bei verschiedenen Temperaturen **86**, 521.

Asbach, H. R. s. Bachem, Ch. **87**, 734.

— s. Hiedemann, E. **87**, 442; **90**, 322.

—, Bachem, Ch. und Hiedemann, E. Zur Sichtbarmachung von Ultraschallwellen in Flüssigkeiten **88**, 395.

Bachem, Ch. Die Sichtbarmachung fortschreitender Ultraschallwellen in Flüssigkeiten mittels eines Hochfrequenzstroboskops und eine neue Methode zur Bestimmung der Ultraschallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten. **87**, 738.

Bachem, Ch. s. Asbach, H. R. **88**, 395.

— und Hiedemann, E. Fehlerquellen bei optischen Schallfelduntersuchungen. I. Der Temperaturgradient vor dem Sendequarz **89**, 502.

— — und Asbach, H. R. Die Sichtbarmachung stehender Ultraschallwellen in Flüssigkeiten und eine neue Methode zur Bestimmung der Ultraschallgeschwindigkeit **87**, 734.

Bandermann, W. H. E. Beitrag zur quantitativen photographischen Photometrie **90**, 266.

Barnóthy, J. und Forró, M. Über die sonnenzeitliche Periode der ungefilterten Ultrastrahlung **89**, 437.

Bartelt, Otto. Zum Tellurbogenspektrum **88**, 522.

—, s. Meißner, K. W. **86**, 54.

— und Eckstein, L. Zum Schwefelfunkenspektrum S II. **86**, 77.

— und Klug, H. Zur Natur des Herschel-Effektes **89**, 779.

Barth, G. Über ein neuartiges Röhrengalvanometer **87**, 399.

Bath, Fritz. Zur Funkenverzögerung. **86**, 275.

Baumgardt, Ludwig. Über die Verallgemeinerung des Michelson-Versuches **90**, 327.

Baxter, A. s. Brentano, J. **89**, 720.

Beck, G. und Sitte, K. Zur Theorie des β-Zerfalls **86**, 105.

— — Bemerkung zur Arbeit von E. Fermi: „Versuch einer Theorie der β-Strahlen" **89**, 259.

Becker, R. Über die Magnetostriktion von ferromagnetischen Ellipsoiden. I. Theorie **87**, 547.

— und Kornetzki, M. Einige magnetoelastische Torsionsversuche **88**, 634.

Bethe, H. Zur Kritik der Theorie der Supraleitung von R. Schachenmeier **90**, 674.

Beutler, H. Über Absorptionsspektren aus der Anregung innerer Elektronen. I. Allgemeiner Teil **86**, 495; II. Das Quecksilberspektrum zwischen 1190 und 600 Å aus der Anregung der $(5d)^{10}$-Schale (Hg I^b) **86**, 710; III. Das Cadmiumspektrum zwischen 1100 und 600 Å aus der Anregung der $(4d)^{10}$-Schale (Cd I^b) **87**, 19.

— und Guggenheimer, K. Über Absorptionsspektren aus der Anregung innerer Elektronen. IV. Das Zn-Spektrum zwischen 1150 und 700 Å aus der Anregung der $(3d)^{10}$-Schale (Zn I^b). Anhang: Vergleich der Terme und ihrer Werte in Hg I^b, Cd I^b und Zn I^b **87**, 176; V. Das Dublett im Kalium-Dampf bei 660 Å aus der Anregung der $(3p)^6$-Schale (K I^b-Resonanz-Linien) **87**, 188. VI. Das Cs-Spektrum zwischen 1020 und 600 Å aus der Anregung der $(5p)^6$-Schale (Cs I^b) **88**, 25.

Bhabha, H. J. Zur Absorption der Höhenstrahlung **86**, 120.

Bhatnagar, S. S., Nevgi, M. B. und Khanna, Mohan Lal. Temperatur und Diamagnetismus. I. Teil. Die Suszeptibilitäten einiger aromatischer Flüssigkeiten **89**, 506.

Birkenbeil, Heinrich. Die Spektren des Kohlebogens im roten Spektralbereich **88**, 1.

Biskamp, Helmut. Untersuchungen an der ersten negativen Gruppe von CO^+. **86**, 33.

Bjerge, T. Über die Gewinnung von Radium D und Polonium **89**, 277.

Blackman, M. Die Feinstruktur der Reststrahlen **86**, 421.

Blank, F. Über die Geschwindigkeitsverteilung diffundierender Elektronen. **88**, 532.

Blaton, J. Über die Intensitäten magnetischer Dipollinien **89**, 155.

Blüh, Grete und Blüh, Otto. Untersuchungen über thermische Diffusion in Gasgemischen **90**, 12.

Blüh, Otto. Über eine synchronarbeitende Vorrichtung für Registrierphotometer **88**, 403.

— s. Blüh, Grete **90**, 12.

Boas, W. und Schmid, E. Zur Fließbedingung von Kristallen **86**, 828.

Böning, P. Über einen Gleichrichteffekt bei festen Isolierstoffen **86**, 49.

Bötzkes, Max. Intensitätsmessungen an Röntgenspektrallinien **89**, 667.

Bolla, G. Über das Raman-Spektrum des Äthylalkohols **89**, 513.

— Neue Frequenzen im Raman-Spektrum des Äthylalkohols **90**, 607.

Bomke, Hans. Über die Berechnung der äußeren Austrittsarbeit W_a aus der Kompressibilität **90**, 542.

— s. Rother, Franz **86**, 231; **87**, 806.

Bothe, W. und Horn, W. Die Sekundärstrahlung harter γ-Strahlen **88**, 683.

Bouma, P. J. s. Kast, W. **87**, 753.

Brandt, A. F. s. Füchtbauer, Chr. **90**, 403.

Braunbek, W. Die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in einem Supraleiter **87**, 470.

— Die Erzeugung weitgehend homogener Magnetfelder durch Kreisströme **88**, 399.

Brentano, J. und Baxter, A. Bestimmung von atomaren Streuwerten für Röntgenstrahlen im Gebiet der L-Absorptionskanten **89**, 720.

Broili, H. und Kiessig, H. Das photographische Schwärzungsgesetz bei ultraweicher Röntgenstrahlung **87**, 425.

Brons, F. s. Coster, D. **86**, 411.

Brüche, E. Elektronenmikroskopische Abbildung mit lichtelektrischen Elektronen **86**, 448.

— Eine neue Form des Strom-Meßsystems für die Braunsche Röhre **88**, 295.

Büssem, Wilhelm und Gross, Friedrich. Über die Struktur und den Gasgehalt von Nickelschichten, die durch kathodische Zerstäubung hergestellt sind **86**, 135; **87**, 778.

Burger, H. C. und Cittert, P. H. van. Bemerkung zu der Arbeit von L. Farkas und S. Levy: „Messung der Intensitätsverteilung und Breite von prädissoziierenden Linien des AlH-Moleküls“ **87**, 545; II. **90**, 70.

Butkow, K. Die Absorptionsspektren der Dämpfe der Halogenverbindungen in dreiwertigem Wismut und Antimon **90**, 810.

— und Tschassowenny, W. Absorptionsspektrum des Zinnsulfiddampfes **90**, 815.

Cabrera, B. und Fahlenbrach, H. Magnetische Untersuchung der gegenseitigen Beeinflussung von Kaliumjodid und Wasser in der Lösung **89**, 166.

— — Über den Diamagnetismus organischer Verbindungen im Hinblick auf den Einfluß von Temperatur und Konstitution. (2. Mitteilung) **89**, 682.

Cario, G. Das Nachleuchten des aktiven Stickstoffs **89**, 523.

Cartwright, C. Hawley. Durchlässigkeitsmessungen im Spektralbereich von 50 bis 240 μ **90**, 480.

— und Czerny, M. Dispersionsmessungen am NaCl und KCl im langwelligen Ultrarot. II. **90**, 457.

Cassel, H. und Tohmfor, E. Über den Photoeffekt dünnster Schichten organischer Moleküle an der Grenze Wasser /Luft **90**, 427.

Cavalloni, Ferenc. Über die relativen Intensitäten der Banden des N_2 α-Systems, gemessen im Vakuumbogen und im Nachleuchten des aktiven Stickstoffs. Anregungsfunktion des Stickstoffnachleuchtens **90**, 342.

Chatterjee, L. M. Über eine Brückenmethode zur Bestimmung des Koppelungskoeffizienten eines Transformators mit Luftkern **89**, 601.

Chramov, P. und Lwowa, L. Zur Theorie der thermomagnetischen und thermoelastischen Erscheinungen **89**, 443.

Cittert, P. H. van s. Burger, H. C. **87**, 545; **90**, 70.

Coster, D., Brons, F. und Ziel, A. v. d. Die sogenannte zweite positive Gruppe des Stickstoffspektrums **86**, 411.

Courvoisier, L. Ist die Lorentz-Kontraktion vom Brechungsindex abhängig? **90**, 48.

Császár, E. Die Verallgemeinerung der Formel der schwarzen Strahlung **90**, 667.

Curry, J., Herzberg, L. und Herzberg, G. Spektroskopischer Nachweis und Struktur des PN-Moleküls **86**, 348.

Custers, J. F. H. und Dippel, C. J. Die Lichtabsorption des p-Nitrosodimethylanilins **86**, 516.

Czerlinsky, Ernst. Messungen der Dipolmomente von Stickoxydul und Äthylnitrit am Dampf **88**, 515.

Czerny, M. Eine Methode zur Messung kleiner Ausschläge bei der Lichtzeigerablesung **90**, 468.

— s. Cartwright, C. Hawley **90**, 457.

Dänzer, H. Über einige Wirkungen von Strahlen. VII. Eine Erweiterung der statistischen Theorie der biologischen Strahlenwirkung. 2. Teil. **89**, 421.

— s. Rajewsky, B. **89**, 412.

Datta, A. C. s. Ghosh, P. N. **87**, 500.

Davidson, P. M. Bemerkungen zur Quantenmechanik des anharmonischen Oszillators **87**, 364.

Deponte, R. s. Suhrmann, R. **86**, 615.

Derewjankin, S. s. Jacyna, W. **89**, 370; **90**, 331.

Derjaguin, B. Molekulartheorie der äußeren Reibung **88**, 661.

Diebner, K. s. Pose, H. **90**, 773.

Dieck, G. Untersuchungen an Ionisationskammern und Feststellung von Strahlen definierter kurzer Reichweite **90**, 71.

Dingler, Hugo. H. Helmholtz und die Grundlagen der Geometrie **90**, 348.

Dippel, C. J. s. Custers, J. F. H. **86**, 516.

Dobrezow, L. Ionisation von Alkalimetallatomen auf Wolfram, Molybdän und thoriertem Wolfram **90**, 788.

Döpel, R. Über die Lichterregung im Wasserstoff-Kanalstrahl **87**, 356.

Dohna, R. Gräfin zu. Untersuchungen im Schumann-Gebiet. III. Über die Spektren von Eisen, Kobalt und Nickel im Wellenlängenbereich 2000 bis 1670 Å **87**, 616.

Dommerich, Sofie. Festigkeitseigenschaften bewässerter Salzkristalle. VI. Richtungsabhängigkeit der Streckgrenze gleichmäßig abgelöster Steinsalzstäbchen **90**, 189.

Durau, F. Über fettlose hochvakuumdichte Metallventile **89**, 143.
— Über fettlose hochvakuumdichte Metallverschlüsse und -verbindungen **89**, 148.
— Über Verwendung von Federungskörpern in der Hochvakuumtechnik. **89**, 152.
— und Franßen, H. Über Herstellung von Kupferpulvern mit einer Hochvakuum-Fräsapparatur und über Adsorption von Gasen an diesen Pulvern **89**, 757.
Eckardt, A., Gebauer, R. und Rausch von Traubenberg, H. Über die bei der künstlichen Lithiumzertrümmerung auftretende durchdringende Strahlung **89**, 582.
Eckstein, L. s. Bartelt, O. **86**, 77.
— s. Meißner, K. W. **86**, 54.
Edlén, Bengt. Wellenlängen und Termsysteme zu den Fluorspektren F VII und F VI **89**, 179.
— Wellenlängen und Terme des Fluorspektrums F V **89**, 597.
— und Söderqvist, Jonas. Neue Berechnung des Termsystems von Si IV **87**, 217.
Eisler, H. Strommessungen in Chloroform mittels Wechselstrom **86**, 792.
Ellis, J. W. und Kneser, H. O. Kombinationsbeziehungen im Absorptionsspektrum des flüssigen Sauerstoffs. **86**, 583.
Emmens, H. s. Geel, W. Ch. van **87**, 220.
Engelmann, A. und Teichmann, H. Die lichtelektrische Grenzwellenlänge von Tantalcarbid **88**, 275.
Estermann, I. und Stern, O. Über die magnetische Ablenkung von isotopen Wasserstoffmolekülen und das magnetische Moment des „Deutons" **86**, 132.
Faessler, A. Die Empfindlichkeit der chemischen Analyse mit Röntgenstrahlen **88**, 342.
— s. Hevesy, G. v. **88**, 336.
Fahlenbrach, H. s. Cabrera, B. **89**, 166, 682.
Farkas, L. und Levy, S. Nachtrag zu unserer Arbeit: „Messungen der Intensitätsverteilung und Breite von prädissoziierenden Linien des Al H-Moleküls". Zugleich Antwort auf die Bemerkung zu dieser Arbeit von den Herren Burger und van Cittert **89**, 256.
Fermi, E. Versuch einer Theorie der β-Strahlen. I. **88**, 161.
— Zur Bemerkung von G. Beck und K. Sitte **89**, 522.
Ferrant, W. Über den Flüssigkeitsdurchschlag von negativen bis zu hohen positiven Drucken **89**, 317.
Fesefeldt, Hans. Eine Neubestimmung der Halbwertszeit des Thoriums **86**, 605.
— Ein Beitrag zur Frage der Radioaktivität des Zinks **86**, 611.
Finkelnburg, W. Kontinuierliche Elektronenstrahlung in Gasentladungen **88**, 297.
— Temperaturstrahlung in Funkenentladungen **88**, 763.
— Kontinuierliche Elektronenstrahlung in Funkenentladungen **88**, 768.
— Über die Deutung der O_4-Spektren und die Existenz mehratomiger Polarisationsmoleküle **90**, 1.
Fischer, H. s. Weizel, W. **89**, 283.
—, Otto. Messung der Lichtausbeute im Argon- und Quecksilberspektrum bei Anregung durch Elektronenstoß **86**, 646.
Flügge, S. s. Madelung, E. **87**, 432.
Fock, J. Zur Umwandlung der Ammoniumsalze: Der Einfluß des NH_4-Radikals auf das Anion **90**, 38.
— Das ultrarote Spektrum von Magnesiumoxyd **90**, 44.
—, V. Über die Anwendbarkeit des quantenmechanischen Summensatzes **89**, 744.
Forch, Carl. Ein Autokollimations-Spiegel-Monochromator bzw. Spektral-Apparat mit dem Öffnungsverhältnis 1:4 **89**, 87.
Forró, M. s. Barnóthy, J. **89**, 437.
Franck, Siegfried. Funkenentladungen in Luft-Staubgemischen **87**, 323.
Frank, Erich. Über Reichweite und Absorption natürlicher H-Strahlen **90**, 764.
Franßen, H. s. Durau, F. **89**, 757.
Franz, W. Über den Compton-Effekt am gebundenen Elektron **90**, 623.

Fredenhagen, Karl. Über das Zustandekommen des osmotischen Druckes und seine theoretische Berechnung **86**, 62; II. Eine Rückerwiderung an Herrn Kurt Wohl **88**, 806.

Fricke, Hans. Die Durchschlagspannung von extrem reinem und trockenem Wasserstoff und Sauerstoff bei Drucken von 1 bis 60 Tor und Abständen von 1 bis 35 mm und ihre Abweichung vom Paschenschen Gesetz **86**, 464.

— s. Güntherschulze, A. **86**, 451, 821.

Frisch, R. Experimenteller Nachweis des Einsteinschen Strahlungsrückstoßes **86**, 42.

Fuchs, N. Über die Stabilität und Aufladung der Aerosole **89**, 736.

Fucks, W. Gasentladung mit Diffusion und Querkraft. Mindestquerschnitt und Mindeststromstärke der Entladung **87**, 139.

Füchtbauer, Chr. und Gössler, F. Verschiebung und unsymmetrische Verbreiterung von Absorptionslinien durch Fremdgase **87**, 89.

—, Schulz, P. und Brandt, A. F. Verschiebung von hohen Serienlinien des Natriums und Kaliums durch Fremdgase, Berechnung der Wirkungsquerschnitte von Edelgasen gegen sehr langsame Elektronen **90**, 403.

Fürth, Reinhold. Bemerkungen zu einigen Arbeiten von M. Satô über die Brownsche Bewegung in Gasen **87**, 810.

Gamow, G. Empirische Stabilitätsgrenzen von Atomkernen **89**, 592.

Gans, Richard und Stuart, H. A. Molekulare Lichtzerstreuung an binären Gemischen (nach Messungen von Wilh. Müller) **86**, 765.

Gapon, E. N. Zur Theorie des spontanen Positronzerfalls **90**, 279.

Gebauer, R. s. Eckardt, A. **89**, 582.

Geel, W. Ch. van und Emmens, H. Über die Gleichrichterwirkung **87**, 220.

Gemant, A. Zur Theorie der Schallisolation von Wänden **87**, 700.

Gerlach, M. s. Güntherschulze, A. **88**, 355.

—, Walther. Bemerkung zu dem „bunten Wasserstoff" der Herren A. Güntherschulze u. Hans Betz **87**, 409.

Gerö, L. s. Schmid, R. **86**, 297, 314.

Ghosh, Chandrasekhar. Das Bandenspektrum des Wismutoxyds **82**, 241.

—, P. N. und Datta, A. C. Das Bandenspektrum des Phosphornitrids **87**, 500.

Glaser, Walter. Bemerkung über die Zurückführung der formalen Operationen in der Vektoranalysis auf diejenigen der Vektoralgebra **88**, 409.

— s. Sitte, Kurt **88**, 103.

— und Sitte, Kurt. Elementare Unschärfen, Grenze des periodischen Systems und Massenverhältnis von Elektron und Proton **87**, 674.

Gössler, F. s. Füchtbauer, Chr. **87**, 89.

— und Kundt, H. E. Druckverbreiterung und Druckverschiebung beim vierten Glied der Cäsiumhauptserie **89**, 63.

Gombás, Paul. Über die diamagnetische Suszeptibilität der Atome **86**, 57.

— s. Neugebauer, Th. **89**, 480.

Grasse, Walter. Stoßdämpfungsverbreiterung der Rotations-Schwingungslinien des H Cl durch Zusatzgase **89**, 261.

Grassmann, P. und Weiler, J. Das vollständige Ramanspektrum des Benzols von 4100—5100 Å. **86**, 321.

Grobe, Gustav. Eine allgemeine analytische Darstellung einer Klasse geschlossener Linienzüge in der Ebene **89**, 388.

Groos, Otto. Über den Mechanismus der positiven Säule der Glimmentladung in Argon **88**, 741.

Gross, Friedrich s. Büssem, Wilhelm **86**, 135; **87**, 778.

Grundmann, Walter. Über Fehlerquellen bei Flüssigkeitsthermometern, die durch das Verhalten der in ihnen verwandten Indikatoren bedingt sind **86**, 550.

Güntherschulze, A. Dielektrizitätskonstante und Ionisierungsspannung der Gase **86**, 249.

— Die Elektronengeschwindigkeit in Isolatoren bei hohen Feldstärken und ihre Beziehung zur Theorie des elektrischen Durchschlages **86**, 778.

Güntherschulze, A. Erwiderung auf die Bemerkung des Herrn Gerlach zu dem „Bunten Wasserstoff" **88**, 273.
— und Fricke, Hans. Eine neue Art von Glimmentladung ohne Hittorfschen Dunkelraum und ohne Kathodenfall **86**, 451.
— — Die allgemeinen Bedingungen für die Glimmentladung ohne Kathodenfall und Dunkelraum **86**, 821.
— und Gerlach, M. Das Leuchten des $CaWO_4$ in Abhängigkeit von einem hindurchfließenden Elektronenstrom **88**, 355.
Guggenheimer, K. s. Beutler, H. **87**, 176, 188; **88**, 25.
Guntsch, Arnold. Zur Struktur der zweiten positiven Stickstoffgruppe **86**, 262.
— Über das Bandenspektrum des Magnesiumhydrids **87**, 312.
Haantjes, J. s. Schouten, J. A. **89**, 357.
Harmsen, H., Hertz, G. u. Schütze, W. Weitere Versuche zur Isotopentrennung. Reindarstellung des schweren Wasserstoffs durch Diffusion **90**, 703.
Haxel, O. Die Protonenemission des Aluminiums bei den höchsten α-Strahlen-Energien **88**, 346.
— Anregungsfunktion der Protonenemission des Aluminiumkerns bei hohen α-Strahl-Energien **90**, 373.
Heel, A. C. S van s. Visser, G. H. **86**, 694.
Heidenreich, Franz. Anregung des Borkerns zur Protonenemission durch Po-α-Strahlen **86**, 675.
Heisenberg, W. Bemerkungen zur Diracschen Theorie des Positrons **90**, 209.
Heiting, Th. Untersuchungen über die durch harte γ-Strahlung hervorgerufene Sekundärstrahlung **86**, 127.
Hellmann, R. Über die Verbreiterung der positiven Raumsäule **87**, 277.
Henneberg, Walter. Anregung von Atomen in inneren Schalen durch langsame Protonen und α-Teilchen **86**, 592.
— Über achromatische elektrische Elektronenlinsen **90**, 742.
Henning, E. und Schade, R. Messungen an Geiger-Müllerschen Zählrohren mit blanken Elektroden **90**, 597.
Herrmann, Aloys. Das Verhalten des Duantenelektrometers gegenüber Wechselspannungen **87**, 718.
Hertlein, H. F. Über den Ramaneffekt in Nitrobenzol **87**, 744.
Hertz, G. s. Harmsen, H. **90**, 703.
Herzberg, G. s. Curry, J. **86**, 348.
— und Spinks, J. W. T. Photographie der zweiten Oberschwingung des HCl bei 1,19 μ mit großer Dispersion **89**, 474.
—, L. s. Curry, J. **86**, 348.
Herzog, Richard. Ionen- und elektronenoptische Zylinderlinsen und Prismen. I. **89**, 447.
— s. Mattauch, J. **89**, 786.
Hettner, G. Die Kernschwingungsbande des festen und flüssigen Chlorwasserstoffs zwischen 20° abs. und 160° abs. **89**, 234.
Hevesy, G. v. und Faessler, A. Über die Wirkung von Kathodenstrahlen auf Gemische **88**, 336.
Hiedemann, E. s. Asbach, H. R. **88**, 395.
— s. Bachem, Ch. **87**, 734; **89**, 502.
— und Asbach, H. R. Einige optische Versuche über die Reflexion von Ultraschallwellen **87**, 442.
— — und Hoesch, K. H. Die Sichtbarmachung der stehenden Ultraschallwellen in durchsichtigen festen Körpern. I. Optische Untersuchung an einem Piezo-Quarz **90**, 322.
Hilsch, R. und Pohl, R. W. Zur Elektronenleitung in Alkalihalogenidkristallen. 1. Teil. Stationäre Ströme **87**, 78.
Hippel, A. v. Die elektrische Festigkeit der Alkalihalogenide und ihre Beeinflussung durch Mischkristallbildung und Fremdzusätze **88**, 358.
Hirone, T. s. Honda, K. **88**, 414.
Hlučka, Franz. Über die Gesetzmäßigkeiten lichtelektrischer Absorption **89**, 497.
Hochberg, J. s. Petrikaln, A. **86**, 214; **87**, 311.
Hönl, H. Über ein Additionstheorem der Kugelfunktionen und seine Anwendung auf die Richtungsquantisierung der Atome **89**, 244.
Hoesch, K. H. s. Hiedemann, E. **90**, 322.

Holm, R. und Meissner, W. Einige Kontaktwiderstandsmessungen bei tiefen Temperaturen **86**, 787.
Holst, W. Über ein Triplettbandenspektrum von Aluminiumhydrid **86**, 338.
— Über das Bandenspektrum des ionisierten Aluminiumhydrides **89**, 40.
— Über ein neues Bandenspektrum von Aluminiumhydrid **90**, 728.
— Über ein neues $^1\Sigma^{***} \rightarrow {}^1\Pi$-System des Aluminiumhydrids **90**, 735.
— und Hulthén, E. Eine Untersuchung über die Bandenspektra des Aluminiumhydrids und Aluminiumdeutrides **90**, 712.
Honda, K. und Hirone, T. Nachtrag zu unserer Arbeit: Über die diamagnetische Suszeptibilität des Wasserstoffmoleküls **88**, 414.
Honigmann, E. J. M. Spezifische Wärmen des realen Gases **87**, 659.
Hori, Takeo. Über die Kohlenstoffbande bei 2313 Å. (Die Möglichkeit der Existenz eines C_3-Moleküls von der gleichseitigen Dreiecksgestalt) **88**, 495.
Horn, W. s. Bothe, W. **88**, 683.
Hulthén, E. s. Holst, W. **90**, 712.
—, L. Über die quantenmechanische Herleitung der Balmerterme **86**, 21.
Hylleraas, Egil A. Polarisationseffekt der Helium-D-Terme. Dipol- und Quadrupoleffekt **88**, 108.
Ingelstam, Erik Carlsson. Quadrupolübergänge und andere neue schwache Linien in den K-Spektren der Elemente 48 Cd und 50 Sn. III. **87**, 283.
—, E. C:son s. Carlson, Erik und Ingelstam, Erik Carlsson.
— und Ray, B. B. Messungen der K-Absorptionsgrenzen der Elemente 37 Rb bis 50 Sn **88**, 218.
Jackson, D. A. Die magnetischen Kernmomente der Rubidium-Isotopen **86**, 131.
Jacyna, W., Derewjankin, S., Obnorsky, A. und Parfentjew, T. Bemerkung über die Beattie-Bridgemansche und die Tzu Chang Huangsche Form der Zustandsgleichung **89**, 370.
— — — — Zur thermodynamischen Theorie der Zustandsgleichung **90**, 331.
Jäkel, Paul s. Steubing, Walter **90**, 112.
Jaffé, George. Zur Theorie des Wasserstoffmolekülions **87**, 535.
Jagersberger, A. Zur Elektrizitätsleitung in dünnen Metallschichten **87**, 513.
— Die spontane Lichtdurchlässigkeitsänderung von dünnen Metallfolien. Zusammenhang mit der spontanen Widerstandsänderung und der Struktur der dünnen Metallschichten. (III. Mitteilung.) **89**, 564.
— und Schmid, F. Die spontane Lichtdurchlässigkeitsänderung von dünnen Silberfolien. (I. Mitteilung) **88**, 265. (II. Mitteilung) **89**, 557.
Jánossy, L. Zählrohrinvarianten **88**, 372.
Janssen, C. s. Slooten, Frl. E. J. M. van der **86**, 760.
Jensen, H. Über den Austausch im Thomas-Fermi-Atom **89**, 713.
Jehle, Herbert. Zur allgemeinen relativistischen Quantenmechanik. I. Geodätische Linie und Quantenmechanik **87**, 370.
Johannson, H. Das elektrische Immersionsobjektiv als System der Braunschen Röhre **90**, 748.
— und Knecht, W. Beitrag zur kombinierten Benutzung elektrischer und magnetischer Elektronenlinsen **86**, 367.
Jordan, P. Über die Multiplikation quantenmechanischer Größen. II. **87**, 505.
Jushakow, V. s. Arzybyschew, S. **86**, 521.
Justi, E. Über neuere Verfahren zur Erzeugung tiefer Temperaturen **87**, 273.
Kallmann, H. und Schüler, H. Über die magnetischen Momente der Atomkerne **88**, 210.
Karlsson, Harald und Siegbahn, Manne. Die K-Reihe der Elemente Aluminium und Magnesium **88**, 76.
Kassel, Martin. Zur Strukturempfindlichkeit des Tieftemperatur-Ionenleitvermögens von Steinsalzkristallen **90**, 287.
Kast, W. und Bouma, P. J. Anisotrope Flüssigkeiten („Flüssige Kristalle") im elektrischen Felde. III. (Messungen des dielektrischen Verlustes von kr. fl. p-Azoxyanisol) **87**, 753.
— und Ornstein, L. S. Registrierungen der Lichtdurchlässigkeit der anisotro-

pen Schmelze des p-Azoxyanisols im Magnetfeld. (Ein Beitrag zur Schwarmtheorie der „Flüssigen Kristalle") **87**, 763.

Katz, Helmut. Magnetische Untersuchungen an organischen Radikalen **87**, 238.

Kaya, S. Pulverfiguren des magnetisierten Eiseneinkristalls **89**, 796; (II. Mitteilung) **90**, 551.

Keller, F. und Lehmann, W. R. Messung der Dielektrizitätskonstanten chemisch definierter Körper **88**, 677.

Khanna, Mohan Lal s. Bhatnagar, S. S. **89**, 506.

Kiessig, H. s. Broili, H. **87**, 425.

Kikuchi, Seishi und Nakagawa, Shigeo. Zum inneren Potential des Kristalls **88**, 757.

Klarmann, H. Die künstliche Umwandlung des Magnesiums durch Polonium-α-Teilchen **87**, 411.

Klimmeck, Arthur. Berichtigung zu der Arbeit: „Die Größenbestimmung von Ultramikronen in Thalliumsalzlösungen" **87**, 410.

Klug, H. s. Bartelt, O. **89**, 779.

Knauer, Friedrich. Über die Streuung von Molekularstrahlen in Gasen. II. **90**, 559.

Knecht, W. s. Johannson, H. **86**, 367.

Kneser, H. O. s. Ellis, J. W. **86**, 583.

König, Atty. Atomtrümmermessungen an metallischem Natrium **90**, 197.

Kolhörster, Werner. Untersuchungen an extrem gefilterten Höhenstrahlen **88**, 536.

— und Tuwim, L. Spezifische Koinzidenzfähigkeit der Höhenstrahlung in freier Luft und hinter 10 cm Blei in Seehöhe **86**, 530.

Kopfermann, Hans und Rindal, Eva. Über die Kernmomente des Xenons **87**, 460.

Kornetzki, Max. Über die Magnetostriktion von ferromagnetischen Ellipsoiden. II. Messungen an Eisen und Kobalt **87**, 560.

— s. Becker, R. **88**, 634.

Kosman, M. s. Alichanjan, A. **90**, 779.

Kosodaew, M. S. s. Alichanow, A. I. **90**, 249.

Kramer, J. s. Zahn, H. **86**, 413.

Kraus, P. Zur Messung der Druckabhängigkeit von Ionisationsströmen **88**, 99.

Krbek, F. v. Einheitliche Behandlung der verschiedenen Statistiken **89**, 83.

Kretschmann, Erich. Beitrag zur Kritik der Blochschen Theorie der Elektrizitätsleitung **87**, 518.

— Über die Resonanzbedingung und über die Beschleunigung der Elektronen in der Blochschen Theorie der Elektrizitätsleitung. Entgegnung an R. Peierls **88**, 792.

Kudrjawzewa, W. Über die ultraviolette Fluoreszenz der röntgenisierten Steinsalzkristalle **90**, 489.

Kullenberg, B. Zum Starkeffekt in Helium **90**, 567.

Kulp, M. Zur Deutung der Verbreiterungseffekte an Spektrallinien durch Fremdgaszusatz **87**, 245.

Kundt, H. E. s. Gössler, F. **89**, 63.

Ladenburg, R. und Levy, S. Anomale Dispersion an den Bandenlinien des Li_2-Moleküls **88**, 449.

— — Untersuchungen über die anomale Dispersion angeregter Gase. VIII. Teil. Die Übergangswahrscheinlichkeiten der rotgelben Neonlinien ($s-p$) und die Lebensdauer der p-Zustände **88**, 461.

Landwehr, R. Gitter als Hilfsmittel der photographischen Spektralphotometrie **87**, 447.

Larsén, Tage. Beitrag zur Dispersion der Edelgase **88**, 389.

Laschkarew, W. E. Zur Bestimmung des inneren Potentials aus Elektronenbeugung **86**, 797.

— Über die Bestimmung des Ganges des inneren Potentials in einem Kristallgitter aus den Abweichungen vom Braggschen Gesetz bei Elektronenbeugung. II. Teil. **89**, 820.

Lehmann, W. R. s. Keller, F. **88**, 677.

Lessheim, H. und Samuel, R. Berichtigung zu unserer Arbeit: Über die Dissoziation zweiatomiger Moleküle mit p-p-Bindung **88**, 276.

Levy, S. s. Farkas, L. **89**, 256.

— s. Ladenburg, R. **88**, 449, 461.

Liempt, J. A. M van. Zur Theorie des Grenzstromes bei Schmelzsicherungen **86**, 387.

Lihl, F. Röntgenographische Feinstruktur-Untersuchungen an Kupfer **89**, 537.

Ludloff, H. und Reymann, G. Über die Energieverteilung eines Flächengitters, dessen Atome einen Elektronen-Bahnimpuls besitzen **87**, 154.

Lueder, H. und Spenke, E. Zur Frage nach der Höchstempfindlichkeit von umkehrbaren elektroakustischen Empfängern **86**, 537.

Lundquist, Osvald. Röntgenemissionsspektrum und chemische Bindung. III. Über das $K\alpha_1\alpha_2$-Dublett des Schwefels in verschiedenen Sulfiden **89**, 273.

Lwowa, L. s. Chramov, P. **89**, 443.

Madelung, E. Operatoren und Mittelwertsbildungen in der Wellenmechanik **87**, 361.

— und Flügge, S. Eine neue Deutung der Wellenmechanik **87**, 432.

Mäder, Martin. Die Eigenschaften der Samarium-Strahlung **88**, 601.

Magnusson, T. s. Siegbahn, Manne. **87**, 291; **88**, 559.

Mahajan, L. D. Der Einfluß tiefen Druckes auf die Lebensdauer von flüssigen Tropfen an der Oberfläche derselben Flüssigkeit **90**, 663.

Mahanti, P. C. Das Bandenspektrum des Aluminiumchlorids **88**, 550.

Mahnke, Diedrich. Temperaturabhängigkeit der Dauerzugfestigkeit und Zerreißfestigkeit synthetischer Steinsalzkristalle **90**, 177.

Maier-Leibnitz, H. und Sponer, H. Über die kleinsten Anregungsspannungen des Stickstoffmoleküls **89**, 431.

Malov, N. N. Die Berechnung der Erwärmung von zylindrischen Körpern im Kondensatorfelde **90**, 802.

Mannkopff, R. Über Elektronendichte und Elektronentemperatur in frei brennenden Lichtbögen **86**, 161.

Margenau, H. Zur Theorie der Verbreiterung von Spektrallinien **86**, 523.

Matossi, F. s. Schaefer, Cl. **89**, 210.

Mattauch, J. und Herzog, R. Über einen neuen Massenspektrographen **89**, 786.

Mecke, R. s. Vedder, H. **86**, 137.

Meibom, R. v. und Rupp, E. Berichtigung zu dem Artikel: Elektronenbeugung in weiten Winkeln **90**, 432.

Meißner, K. W., Bartelt, O. und Eckstein, L. Zur Kenntnis des Schwefelbogenspektrums **86**, 54.

Meissner, W. s. Holm, R. **86**, 787.

— und Westerhoff, H. Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. XXIII. Supraleitfähigkeit von Vanadium **87**, 206.

Meitner, L. und Philipp, K. Weitere Versuche mit Neutronen **87**, 484.

Meixner, J. Über die Streuung von schnellen Elektronen nach der Diracschen Theorie **90**, 312.

Mentzel, A. Untersuchung des Absorptionsverlaufes von K Cl und K Br auf der kurzwelligen Seite ihrer ultraroten Eigenschwingung **88**, 178.

Messerschmidt, W. Über Schwankungsmessungen der Ultrastrahlung. III. **87**, 800.

Michel, G. Wechselspannungsmessungen mit dem Duantenelektrometer **87**, 706.

Miescher, E. und Wehrli, M. Bemerkung zur Arbeit von A. Petrikaln und J. Hochberg: Die Molekularspektra einiger Indium- und Gallium-Halogenide **87**, 310.

Mittmann, Albrecht. Über die Temperaturabhängigkeit der Selensperrschichtphotozelle **88**, 366.

Mönch, G. Temperatureinfluß auf die Voltaspannung der Metalle **90**, 433.

— Die Temperaturabhängigkeit der Voltaspannung von Kupferoxydul **90**, 576.

Moraczewska, M. Über die Abhängigkeit der Linienform der Hg-Linie 2537 Å von der Beobachtungsrichtung der Resonanzstrahlung **89**, 546.

Mrozowski, S. Über die Struktur des Bandenspektrums des Quecksilberdampfes **87**, 340.

Müller, Herbert. Über die Umwandlung des Austenits (Härtung unter Druck) **86**, 532.

Müller, J. Permeabilität von Nickel und Eisen bei sehr kleinen Wellenlängen $\lambda = 4$ bis 10 m **88**, 143.
— Widerstandsänderung von Nickel, Eisen und Wismut in tonfrequenten Wechselmagnetfeldern **88**, 277.
— Wilhelm. s. Gans, Richard **86**, 765.
Münster, Cl. Über die magnetische Doppelbrechung von Lösungen paramagnetischer Salze **88**, 593.
Mukherjee, P. C. Streuung von Röntgenstrahlen durch Kohlenstoff **88**, 247.
Murmann, H. Über die Vakuummessung mittels Hitzdrähten **86**, 14.
— Zur Frage der anomalen elektrischen Leitfähigkeit dünner Metalle **89**, 426.
Myer, J. Leland. Sondenmessungen am Lichtbogen in Luft bei atmosphärischem Druck **87**, 1.
Nakagawa, Shigeo. s. Kikuchi, Seishi **88**, 757.
Neugebauer, Th. Vergleich der sich auf die elektrische Doppelbrechung beziehenden quantentheoretischen Formeln mit der Erfahrung **86**, 392.
— Zur Theorie der Polarisationsenergie im kubischen Gitter **90**, 693.
— und Gombás, Paul. Berechnung der Gitterkonstante des Kaliumchlorids. **89**, 480.
Neumann, Edel-Agathe. Zur Frage der reversiblen magnetischen Zustandsänderungen und der magnetischen Nachwirkung **89**, 308.
Nevgi, M. B. s. Bhatnagar S. S. **89**, 506.
Nitka, H. Ergänzung und Berichtigung zur Arbeit: „Kapazitätsberechnung eines Kreisplattenkondensators mit keilförmig zueinander liegenden Elektroden“ **86**, 831.
Novobatzky, Karl. Universelle Feldtheorie **89**, 373, 750.
Obnorsky, A. s. Jacyna, W. **89**, 370; **90**, 331.
Ohlin, Per s. Alfvén, Hannes **89**, 826; **90**, 416.
Olsson, E. Ein Bandenspektrum des Se_2 **90**, 138.
Ornstein, L. S. s. Kast, W. **87**, 763.
Orowan, E. Die erhöhte Festigkeit dünner Fäden, der Joffé-Effekt und verwandte Erscheinungen vom Standpunkt der Griffithschen Bruchtheorie **86**, 195.
Orowan, E. Die Dämpfungsfähigkeit von Glimmer als empfindliche Eigenschaft **87**, 749.
— Zur Kristallplastizität. I. Tieftemperaturplastizität u. Beckersche Formel **89**, 605.
— Dasselbe. II. Die dynamische Auffassung der Kristallplastizität **89**, 614.
— Dasselbe. III. Über den Mechanismus des Gleitvorganges **89**, 634.
— Bemerkungen zu einer polemischen Arbeit von F. Zwicky **89**, 774.
Ortner, Gustav und Schintlmeister, Josef. Zur Radioaktivität von Samarium **90**, 698.
— und Stetter, Georg. H-Strahlen aus Aluminium mit RaB + C als Strahlungsquelle **89**, 708.
Ostermann, Hans. Über den Paramagnetismus des Elektronengases **89**, 68.
Ott, H. Lorentzfaktor bei Schichtliniendiagrammen und beim Röntgengoniometer **88**, 699.
Parfentjew, T. s. Jacyna, W. **89**, 370; **90**, 331.
Paton, R. F. Protonenemission durch Bor und Phosphor unter der Einwirkung energiereicher α-Strahlen **90**, 586.
Peierls, R. Bemerkungen zur Theorie der Metalle. Antwort auf die Kritik von E. Kretschmann **88**, 786.
Petrikaln, A. und Hochberg, J. Die Molekularspektra einiger Indium- und Gallium-Halogenide **86**, 214.
— — Antwort auf die Bemerkung von E. Miescher und M. Wehrli **87**, 311.
Petržílka, V. und Zachoval, L. Sichtbarmachung von Schwingungen einer Quarzplatte mittels der Schlierenmethode **90**, 700.
Pfundt, P. Die Druckabhängigkeit des Restionisationsstromes in ihrer Beziehung zu der Ultrastrahlmessung **90**, 440.
Philipp, K. s. Meitner, L. **87**, 484,
Picht, Johannes. Zur Theorie der Interferenzerscheinungen an Linsenrasterfilmen **88**, 779; II. **90**, 421.

Pietzcker, Arnold. Experimentelle Beiträge zum magnetooptischen Kerr-Effekt **88**, 311.

Pike, Eugene W. Beiträge zur Kenntnis des normalen Kathodenfalls **90**, 319.

Pogány, Béla. Die Zeemanaufspaltungen der ultraroten Krypton I-Linien **86**, 729.

Pohl, R. W. Nachtrag zu den Arbeiten von E. Gundelach und K. Korth über Dispersionsmessungen im Ultraroten **86**, 833.

— s. Hilsch, R. **87**, 78.

Polanyi, M. Über eine Art Gitterstörung, die einen Kristall plastisch machen könnte **89**, 660.

Pose, H. und Diebner, K. Streuung von α-Teilchen an H-Kernen **90**, 773.

Prásnik, Leopold, Bestimmung der Verteilung und des maximalen Wertes der Temperatur in der Umgebung einer Querschnittseinschnürung eines im Vakuum geglühten Drahtes **86**, 253.

Prileshajewa, N. Die anomale Verstärkung der Quecksilberlinie 5461 Å in der $N_2 + O_2$-Entladung **89**, 24.

Prileżaev, S. Zur Bestimmung der Planckschen Konstante aus Geschwindigkeitsmessungen an Photoelektronen **87**, 28.

Raether, H. Elektroneninterferenzen an mechanisch bearbeiteten Oberflächen. **86**, 82.

Rajewsky, B. und Dänzer, H. Über einige Wirkungen von Strahlen. VI. Eine Erweiterung der statistischen Theorie der biologischen Strahlenwirkung. 1. Teil **89**, 412.

Rao, B. V. Raghavendra. Einige Multiplette im Spektrum des Cu III **88**, 135.

—, C. Sambasiva s. Rao, I. Ramakrishna **88**, 127.

—, I. Ramakrishna. Ramanfrequenzen des Natriumnitrats in verschiedenen Zuständen **90**, 650.

— Struktur und Polarisation der Ramanbanden des Wassers **90**, 658.

— und Rao, C. Sambasiva. Raman-Frequenzen der Ammoniumgruppe **88**, 127.

Rasmussen, Ebbe. Serien im Funkenspektrum des Radiums. Ra II **86**, 24.

— Das Bogenspektrum des Radiums **87**, 607.

Rathenau, Gert. Untersuchung am Absorptionsspektrum von Wasserdampf und Kohlendioxyd im Gebiet unter 2000 Å **87**, 32.

Rausch von Traubenberg, H. s. Eckardt, A. **89**, 582.

Ray, B. B. s. Ingelstam, E. C:son **88**, 218.

Recknagel, A. Berechnung der Elektronenterme der Stickstoffmolekel **87**, 375.

Renninger, M. Zur photographischen Wirkung ultraweicher Röntgenstrahlen **86**, 382.

Reverdatto, Ludmila. Über die Absorption des Lichtes in NaCl-Kristallen, welche einem Elektronenbombardement unterworfen sind **90**, 512.

Rexer, Ernst. Additive Verfärbung von Alkalihalogenidkristallen. III. Spektralphotometrische Ergebnisse **86**, 1.

Reymann, G. s. Ludloff, H. **87**, 154.

Richter, E.-F. Elektronenmikroskopische Beobachtungen über die Wanderung der Emissionssubstanz auf Oxydkathoden **86**, 697; Berichtigung **87**, 686.

Rijanow, S. Zur Frage nach der „Elektronenbewegung" im beschränkten Kristallgitter **89**, 806.

Rindal, Eva s. Kopfermann, Hans **87**, 460.

Rollwagen, Walter. Aufspaltung von Fadenstrahlen an einer Zylindersonde **86**, 157.

— Potentialmessungen an Fadenstrahlen **89**, 395.

Rostagni, A. Untersuchungen über langsame Ionen und Neutralstrahlen **88**, 55.

Roth, Albert. Ultrarote Absorption von organischen Substanzen. III **87**, 192.

Rother, Franz und Bomke, Hans. Über die Berechnung der Austrittsarbeit aus einfachen Materialkonstanten **87**, 231.

— — Zur Frage der Bestimmung der äußeren Austrittsarbeit W_a **87**, 806.

Rupp, E. Polarisation der Elektronen an freien Atomen **88**, 242.
— Polarisation der Elektronen in magnetischen Feldern **90**, 166.
— s. Meibom, R. v. **90**, 432.
Ruska, E. Über Fortschritte im Bau und in der Leistung des magnetischen Elektronenmikroskops **87**, 580.
— Über ein magnetisches Objektiv für das Elektronenmikroskop **89**, 90.
Salow, H. Bemerkung zu vorstehender Arbeit „Über die Deutung der O_4-Spektren und der Nachweis mehratomiger Polarisationsmoleküle" **90**, 11.
Samuel, R. s. Lessheim, H. **88**, 276.
Satô, Mizuho. Theorie der Brownschen Bewegung auf Grund der Fermischen Statistik **86**, 667.
— Zusammenhang zwischen der *H*-Funktion und der Entropie nach der Fermischen Statistik **87**, 498.
— Über die gequantelte Brownsche Bewegung **87**, 669.
Sauter, Fritz. Zur stationären Behandlung der elastischen Streuung sehr schneller Elektronen **86**, 818.
Schachenmeier, R. Zur Theorie der Supraleitung **89**, 183.
— Zur Theorie der Supraleitung. Entgegnung an Herrn Bethe **90**, 680.
Schade, R. s. Henning, E. **90**, 597.
Schaefer, Cl., Matossi, F. und Wirtz, K. Das ultrarote Reflexionsspektrum von Silikaten **89**, 210.
Schäfer, Karl. Atomfaktorbestimmungen im Gebiet der anomalen Dispersion. II. **86**, 738.
Schenk, Dankwart. Untersuchungen über die Frequenzabhängigkeit der Elastizität bei Torsionsschwingungen. **88**, 626.
Schintlmeister, Josef s. Ortner, Gustav **90**, 698.
Schmid, E. s. Boas, W. **86**, 828.
—, F. s. Jagersberger, A. **88**, 265; **89**, 557.
—, R. Zeeman-Effekt an Triplettbanden. Einfluß des Magnetfeldes auf die Linien der dritten positiven Kohlenoxydbanden **89**, 701.
— und Gerö, L. Zur Rotationsanalyse der $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$- und $^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$-Banden des CO^+ **86**, 297.
Schmid, R. und Gerö, L. Über den Zeemaneffekt der Kometenschweifbanden **86**, 314.
Schmolke, H. Zur theoretischen Begründung der von W. Nernst für die Gleichung der freien Energie gewählten Schreibweise **88**, 139.
Schnittger, Herbert. Das Verhalten der Resonanzlinie 2537 und Erklärung der Verstärkung des Quecksilbertripletts bei Zusatz von sehr trockenem Wasserstoff **88**, 353.
Schouten, J. A. und Haantjes, J. Generelle Feldtheorie. VIII. Autogeodätische Linien und Feldlinien. **89**, 357.
Schüler, H. Über die Darstellung der Kernmomente der Atome durch Kernvektoren **88**, 323.
— Zur vorstehenden Bemerkung von Herrn Stern. (Über die Darstellung der Kernmomente der Atome durch Vektoren.) **89**, 666.
— s. Kallmann, H. **88**, 210.
Schütze, W. s. Harmsen, H. **90**, 703.
Schulz, H. R. Lichtstarker Monochromator **88**, 270.
—, P. s. Füchtbauer, Chr. **90**, 403.
Schulze, Rudolf. Erklärungsversuch des Dunkelstromes der Alkalizellen als Glühelektronenstrom **90**, 63.
Schweikert, G. Zur Theorie der Zustandsgleichung. I. **90**, 355.
Seemann, H. J. Die elektrische Leitfähigkeit der Cu Pd-Legierungen mit ungeordneter und geordneter Atomverteilung in tiefer Temperatur. (Mit einem Nachtrag betr. Cu_3Pt) **88**, 14.
Seidl, F. Bemerkung zu der Arbeit von A. D. Goldhammer: „Über den Einfluß von oberflächlichen Ladungen auf die Leitfähigkeitsmessungen von schlecht leitenden Substanzen" **86**, 274.
Sen-Gupta, P. K. Über eine Deutung der Absorptionsspektren der Moleküle **88**, 647.
Sexl, Theodor. Zur Theorie der Atomzertrümmerung **87**, 105.
Siegbahn, Manne s. Karlsson, Harald **88**, 76.
— und Magnusson, T. Zur Spektroskopie der ultraweichen Röntgenstrahlung. II. **87**, 291; III. **88**, 559.

Simon, Franz. Über neuere Verfahren zur Erzeugung tiefer Temperaturen. Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von Herrn Justi **87**, 815.

Sirk, H. Der Einfluß eines Magnetfeldes auf die Streuung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten **89**, 129.

Sitte, K. s. Beck, G. **86**, 105; **89**, 259.

— s. Glaser, Walter **87**, 674.

—, Kurt und Glaser, Walter. Versuch einer Deutung der Beziehung zwischen kosmischen und atomaren Größen **88**, 103.

Slooten, E. J. M. van der u. Janssen, C. Die Messung der Sichtbarkeitskurven für das Michelsonsche Interferometer **86**, 760.

Smakula, Alexander. Über die Absorption dünner Cu-, Ag- und Au-Schichten im sichtbaren und ultravioletten Gebiet **86**, 185.

— Über die Solarisation der photographischen Platten **87**, 231.

— Über die Lichtabsorption der Metalle **88**, 114.

Söderqvist, Jonas s. Edlén, Bengt **87**, 217.

Sokolow, A. Über die Energieniveaus des Elektrons in einem endlichen Kristallgitter **90**, 520.

Sommermeyer, K. Über Sondenmessungen in der positiven Edelgassäule **87**, 741.

— Die Sondencharakteristiken der Entladungen in Gasen von hohen Drucken **90**, 232.

Specht, Paul. Über den Gleichrichter- und Photoeffekt am Siliciumcarbiddetektor **90**, 145.

Spenke, E. s. Lueder, H. **86**, 537.

Spinks, J. W. T. Über ein ultraviolettes Bandensystem von AsN **88**, 511.

— s. Herzberg, G. **89**, 474.

Sponer, H. s. Maier-Leibnitz, H. **89**, 431.

Stade, Gerhard. Über die Gültigkeit der Berekschen Theorie bei der Abbildung im Mikroskop **84**, 286.

— und Wetzlich, H. Zur Erklärung der Beckschen Versuche über das Auflösungsvermögen des Mikroskops im Dunkelfeld **86**, 373.

Steinheil, A. Elektronenbeugungsversuche am „Kreuzgitterpulver" **89**, 50.

Stern, O. Bemerkung zur Arbeit von Herrn Schüler: Über die Darstellung der Kernmomente der Atome durch Vektoren **89**, 665.

— s. Estermann, I. **86**, 132.

Stetter, Georg s. Ortner, Gustav **89**, 708.

Steubing, Walter und Jäkel, Paul. Über die Ursache der anomalen Verschiebungen im Starkeffekt des Wasserstoffs **90**, 112.

Stierstadt, O. Kristallstruktur und elektrische Eigenschaften. IV. Die Leitfähigkeitsflächen des Wismutkristalls (1. Teil) **87**, 687.

Stips, Heinz. Die Dielektrizitätskonstante wässeriger Elektrolyte bei 30 cm Wellenlänge **88**, 197.

Strehl, K. Lösung von Gittern **88**, 676.

— Gitterbilder **89**, 254.

Stuart, H. A. s. Gans, Richard **86**, 765.

Suhrmann, R. und Deponte, R. Lichtelektrische Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Elektronenaustrittsarbeit an einer mit atomarem Barium bedeckten Nickeloberfläche **86**, 615.

Széll, Koloman. Über die Statistik der mehratomigen Gase **86**, 810.

Tartakowsky, P. Lichtelektrische Leitung und Energieniveaus der Elektronen in Kristallen **90**, 504.

Teichmann, Horst. Bemerkungen zu Einwänden gegen meine Theorie des Kristallphotoeffektes **87**, 264.

— s. Engelmann, A. **88**, 275.

Tönsberg, E. s. Vegard, L. **88**, 709.

Tohmfor, E. s. Cassel, H. **90**, 427.

Tolansky, S. Feinstruktur im Spektrum von Arsen II **87**, 210.

Trautz, Max und Ader, Heinrich. Spektroskopische Berechnung der Molwärmen von Luft, O_2, N_2 **89**, 1.

— — Die Rotationswärme des Wasserdampfes **89**, 12.

— — Die Berechnung der Molwärmen von Cl_2 und von Cl **89**, 15.

Trumpy, B. Ramaneffekt und Konstitution der Moleküle. VI. Ramanfrequenzen in CH_2Cl_2 und ihre Polarisation.

Polarisation der Flügel der Rayleighlinien **88**, 226.

Trumpy, B. Raman-Effekt und Konstitution der Moleküle. VII. Depolarisation der Raman-Frequenzen cis- und transisomerer Verbindungen. Raman-Frequenzen in CH_2Br_2 und ihre Polarisation **90**, 133.

Tschassowenny, W. s. Butkow, K. **90**, 815.

Tschetwerikowa, M. M. Die Glimmentladung und ihr Übergang in Bogenentladung im Quecksilber-Hochspannungsgleichrichter **87**, 258.

Tuwim, L. s. Kolhörster, W. **86**, 530.

Vedder, H. und Mecke, R. Das Rotationsschwingungsspektrum des Methans **86**, 137.

Vegard, L. Die Struktur der β-Form des festen Kohlenoxyds **88**, 235.

— und Tönsberg, E. Die spektrale Intensitätsverteilung im Nachthimmellicht und Nordlicht **88**, 709.

Vermes, N. Über die Verstärkung von kleinen Wechselspannungen durch Elektronenröhren **87**, 647.

Visser, G. H. und Heel, A. C. S. van. Über die Einwirkung des Lichtes auf Rubidiumjodiddampf (Bemerkung zur gleichnamigen Arbeit des Herrn Manohar S. Desai) **86**, 694.

Waller, I. Über die Rückwirkung der Strahlung bei der Streuung durch freie Elektronen **88**, 436.

Walling, Ernst. Überprüfung der Halbwertszeit von RaD **87**, 603.

Wang, Kan Chang. Über die β-Spektren von ThB + C + C'' **87**, 633.

Wataghin, G. Bemerkung über die Selbstenergie der Elektronen **88**, 92.

Wehrli, M. s. Miescher, E. **87**, 310.

Weiler, J. Raman-Effekt und Benzolproblem **89**, 58.

— s. Grassmann, P. **86**, 321.

Weiss, H. E. s. Aderhold, H. **88**, 83.

Weisskopf, V. Über die Selbstenergie des Elektrons **89**, 27; Berichtigung **90**, 817.

Weizel, W. Über das Rotationsschwingungsspektrum des Wasserdampfes **88**, 214.

Weizel, W. und Fischer, H. Die Anregungsenergie des metastabilen Stickstoffs **89**, 283.

Weizsäcker, C. F. v. Ausstrahlung bei Stößen sehr schneller Elektronen **88**, 612.

Wendenburg, Karl. Festigkeitseigenschaften bewässerter Salzkristalle. V. Zeitliche Nachwirkung der Ablösung mit verschiedenen Lösungsmitteln **88**, 727.

Wentzel, Gregor. Über die Eigenkräfte der Elementarteilchen. I. **86**, 479; II. **86**, 635; III. **87**, 726.

Wenzel, Paul. Zur Theorie der anomalen α-Streuung **90**, 754.

Wereide, Thorstein. Grundlage einer statistischen Thermodynamik der Molekularsysteme **88**, 469.

Werner, Sven. Die Entladungsformen im zylindrischen Zählrohr **90**, 384.

Westerhoff, H. s. Meissner, W. **87**, 206.

Wetzlich, H. s. Stade G. **86**, 373.

Wirtz, K. s. Schaefer, Cl. **89**, 210.

Witte, Helmut. Experimentelle Trennung von Temperaturanregung und Feldanregung im elektrischen Lichtbogen **88**, 415.

Wohl, Kurt. Über das Zustandekommen des osmotischen Druckes und seine theoretische Berechnung. Eine Erwiderung **88**, 800.

— Dasselbe. II. Eine Antwort auf die vorstehende Rückerwiderung **88**, 820.

Zachoval, L. s. Petržilka, V. **90**, 700.

Zahn, H. und Kramer, J. Untersuchungen an amorphen Metallschichten **86**, 413.

Zehden, W. Die Linienabsorption des Natriumdampfes an beiden *D*-Linien **86**, 555.

Zickermann, Carl. Adsorption von Gasen an festen Oberflächen bei niedrigen Drucken **88**, 43.

Ziel, A. v. d. s. Coster, D. **86**, 411.

Zirkler, Johannes. Über die Verteilung des radioaktiven Thalliumisotopes ThC'' in Thalliumsalzlösungen **87**, 410.

— Über die Verteilung des ThC'' in Thallosalzlösungen. I. **89**, 439.